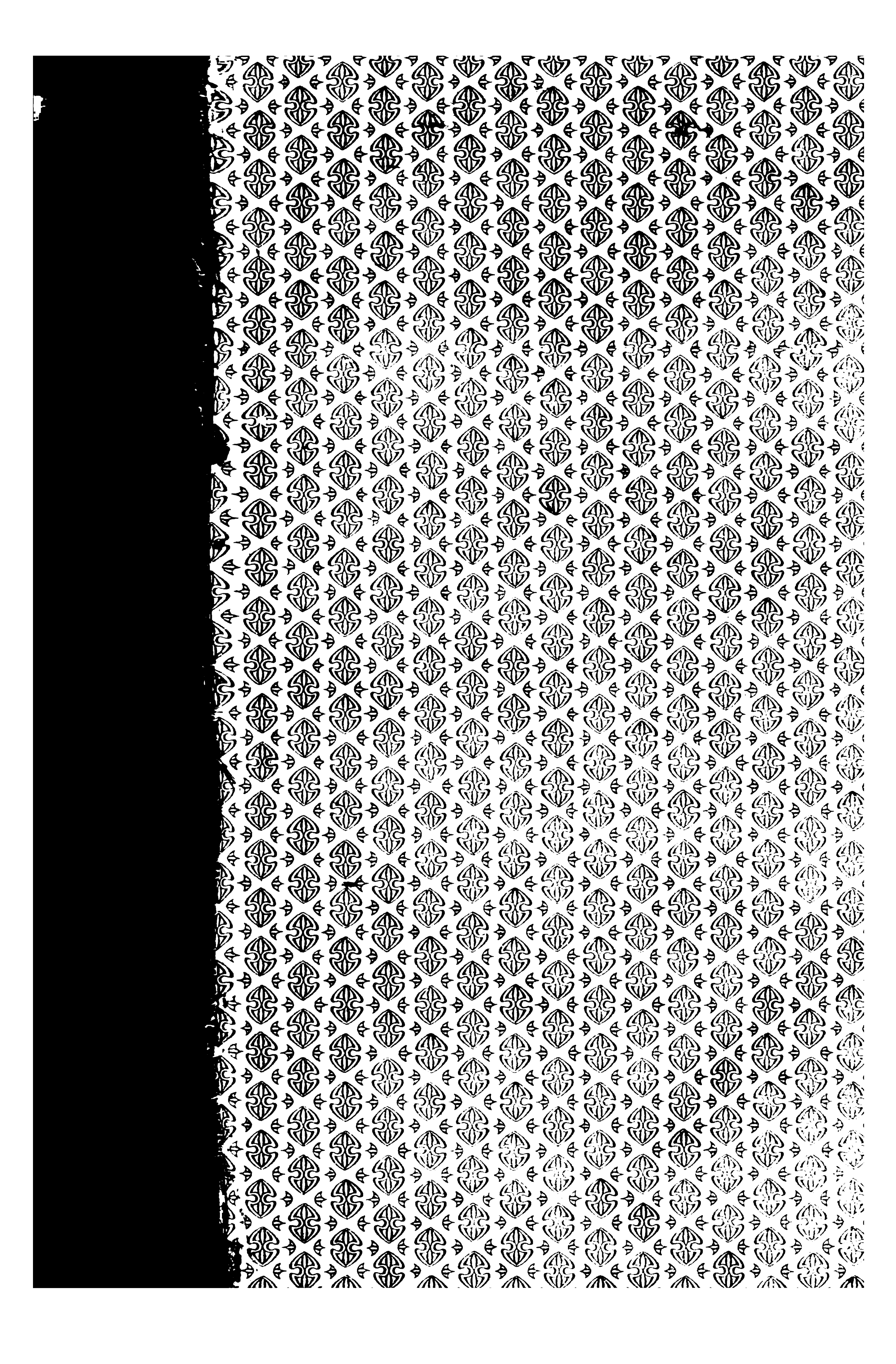
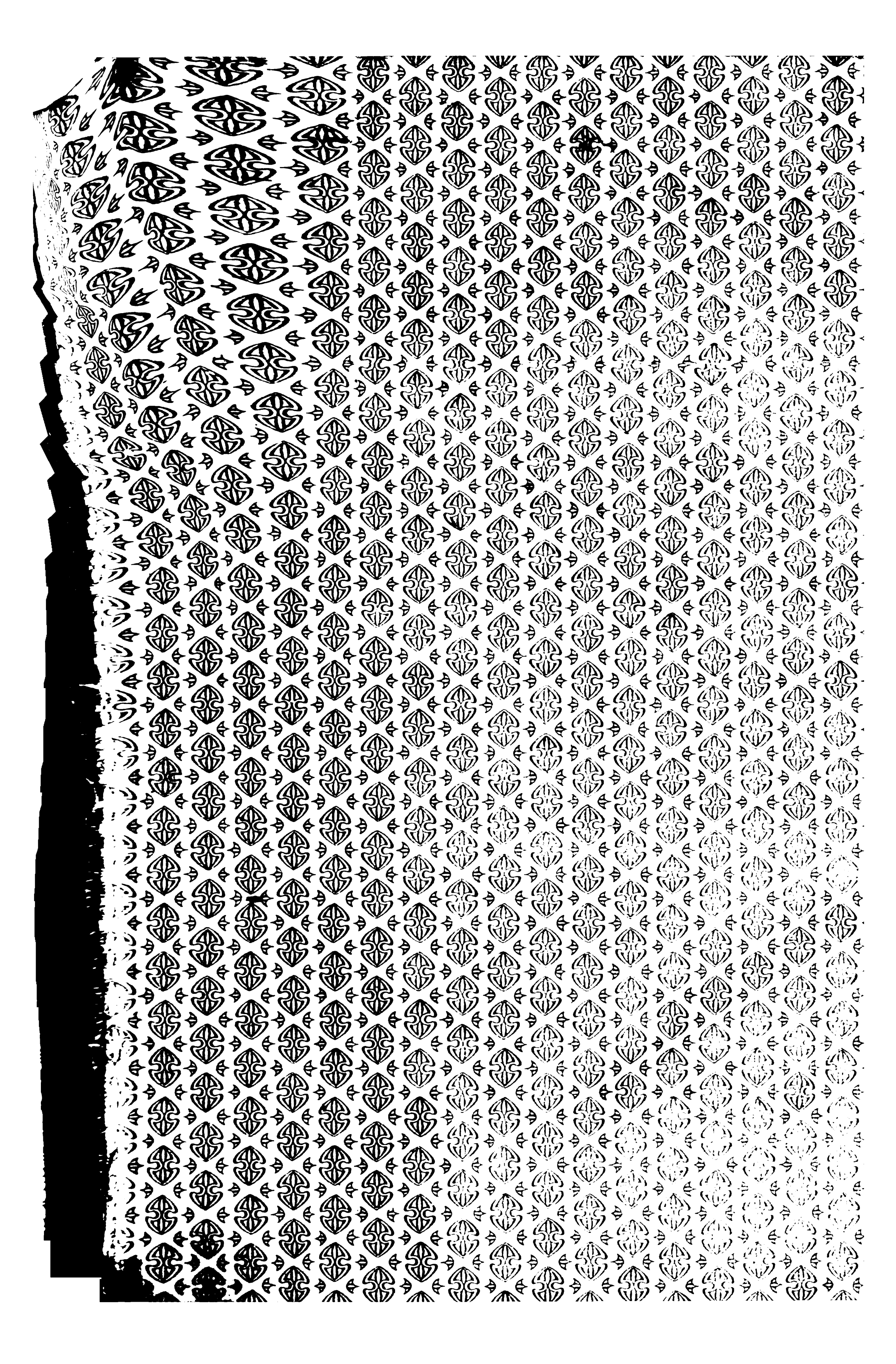












Biochemie der Pflanzen.

Von

Dr. phil. et med. Friedrich Czapek
o. ö. Professor der Botanik in Prag.

Zweiter Band.



Verlag von Gustav Fischer in Jena.
1905.

Vorwort.

Das Manuskript des vorliegenden zweiten Bandes, welcher das begonnene Werk zu Ende führt, lag Anfang Dezember 1904 druckfertig vor, und es ist daher die Literatur nur bis zu dieser Zeit im Text vollständig verarbeitet. Die seither erschienenen Publikationen wurden, soweit es möglich war als nachträgliche Zitate in den Anmerkungen eingefügt. Alle anderen bis Juni 1905 auf dem Gesamtgebiet der Pflanzenbiochemie publizierten wichtigen Arbeiten der jüngsten Zeit finden sich zum Schlusse des Textes in den „Nachträgen“ kurz angeführt. Der rasche Fortschritt unserer Wissenschaft brachte es mit sich, daß die Auffassung einzelner Dinge sich während des Druckes dieses Werkes wesentlich geändert hat. So ist im Texte z. B. leider noch nicht die richtige Formel des Tryptophans wiedergegeben, welche im Nachtrage eingesehen werden wolle. Für Manches kam aber selbst der Nachtrag zu spät, und u. a. konnte die Arbeit NIKLEWSKIS durch welche die Ergebnisse A. FISCHERS bezüglich der winterlichen Fettspeicherung in Holzpflanzen bestätigt wurden, nicht mehr berücksichtigt werden.

Bereits jetzt haben zahlreiche Fachgenossen in überaus dankenswerter Weise der vom Verfasser geäußerten Bitte, ihn durch freundliche Hinweise auf Mängel und Lücken des Werkes aufmerksam zu machen, entsprochen. So konnte ich in die Nachträge eine größere Zahl wertvoller Berichtigungen und Ergänzungen zu Bd. I aufnehmen, wodurch die Brauchbarkeit des Buches erhöht wird.

Die Unvollkommenheiten seiner langen und mühevollen Arbeit darf der Verfasser auch damit entschuldigen, daß es für den Einzelnen fast ausgeschlossen ist, das hier gesteckte Ziel in befriedigender Weise zu erreichen. Ist es schon sehr schwierig, in den verschiedenen Teilen unseres Gebietes eine gute orientierende Literaturübersicht zu liefern, und die Hauptpunkte der zu lösenden Probleme zu markieren, so versagt Zeit und Kraft des Einzelnstehenden leider nur zu bald bei den Versuchen, besonders empfindlich fühlbare Lücken unserer Kenntnisse durch eigene Arbeit einzuengen und mit den erzielten Ergebnissen die Darstellung zu ergänzen. Man wird zwar an verschiedenen Stellen des Buches die dahin gerichteten Bestrebungen des Verfassers erkennen; doch mußten in den allermeisten Fällen einfache Hinweise auf die zahlreichen wünschenswerten und schon mit den Mitteln der gegenwärtigen Methodik ausführbaren Experimentaluntersuchungen genügen, wo mit der tatkräftigen Hilfe einer Schar jüngerer Arbeitsgenossen die Resultate dieser Arbeiten selbst ihren Platz hätten finden können. Mögen aber auch in dieser Gestalt die Bemühungen des Verfassers, seiner Wissen-

schaft nach Können dienlich zu sein, Erfolg haben und Anerkennung finden, und der Biochemie reichlich Arbeitskräfte zuführen. Keinem anderen Zweige der botanischen Forschung tut energische Förderung mehr not, als der Biochemie.

Die beigegebenen Register zum ganzen Werke werden hoffentlich beim Nachschlagen gute Dienste leisten, und dem Botaniker, Chemiker, Pharmazeuten schnelle Orientierung darüber vermitteln, was man von einem bestimmten Pflanzenstoffe oder von der Chemie einer bestimmten Pflanzenart derzeit weiß. Vollständige Aufzählung sämtlicher in der Literatur aufgeführten wenig untersuchten Pflanzenstoffe lag übrigens nicht im Plane des Werkes, doch wird man alle besser bekannten Substanzen erwähnt finden.

Meinem hochgeehrten Herrn Verleger, Herrn Dr. Gustav Fischer in Jena, welcher das Erscheinen des umfangreichen Werkes nach jeder Richtung in liberalster Weise gefördert hat, sage ich nochmals herzlichen und aufrichtigen Dank.

Prag, am 15. Juli 1905.

F. Czapek.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Der Eiweißstoffwechsel der Pilze und Bakterien.

Neunundzwanzigstes Kapitel: **Die Proteinsubstanzen der Bakterien und Pilze.**

Dreißigstes Kapitel: **Die Resorption von Eiweißstoffen durch Bakterien und Pilze.**

Einunddreißigstes Kapitel: **Stickstoffgewinnung und Eiweißbildung bei Bakterien und Pilzen.**

Seite

Der Eiweißstoffwechsel der Samen und anderer Pflanzenorgane.

Die Mineralstoffe im pflanzlichen Stoffwechsel.

Achtundzwanzigstes Kapitel: **Allgemeine Biochemie der pflanzlichen Eiweißstoffe.**

§ 1.

Einleitung; Vorkommen pflanzlicher Eiweißstoffe.

Die großen Fortschritte, welche die biochemischen Kenntnisse von den Eiweißsubstanzen[1]) in der neuesten Phase der wissenschaftlichen Entwicklung erfahren haben, liegen fast ausschließlich auf dem Gebiete der Tierphysiologie; es wird geraumer Zeit und rüstiger Arbeit bedürfen, ehe die Pflanzenphysiologie unter Führung ihrer Schwesterwissenschaft hinsichtlich der Eiweißchemie denselben Stand erreichen wird, welchen die Kenntnis der tierischen Eiweißstoffe heute bereits einnimmt. Angesichts dieser Sachlage ist es derzeit unmöglich, eine Monographie der Pflanzeneiweißstoffe allein zu liefern, und es ist notwendig, in unserer Darstellung die Zoochemie als Leitfaden zu benützen und die vereinzelten Erfahrungen über Pflanzenproteide an geeigneter Stelle darzulegen. Dieser Vorgang ist um so eher gestattet, als man immer mehr und mehr zur Überzeugung kommt, daß pflanzliches und tierisches Protoplasma sehr analoge Eiweißstoffe enthält, und viele Erfahrungen auf tierchemischem Gebiete mit geringen Änderungen auch für die Pflanzenproteide Geltung haben.

Eine Umgrenzung des Begriffes „Eiweißkörper" zu geben, ist sehr schwierig; eine Definition desselben wohl ganz unmöglich, trotz der vielen für außerordentlich zahlreiche Eiweißsubstanzen bezeichnenden Merkmale. Es scheint hier ähnlich zu gehen, wie mit der Abgrenzung des Begriffes „Zucker". Die 2- bis 5-wertigen Zuckerarten stehen in entfernt ähnlichem Verhältnisse zu den Hexosen, wie die Polypeptide und Peptone zu den „Euproteinen" (Albumin, Globulin), und vielleicht darf man den bildlichen Vergleich auch auf die Kohlenhydrate (Polysaccharide) und die komplexen Eiweißstoffe (Nukleoproteide etc.) ausdehnen, wenngleich letztere relativ noch kompliziertere Verhältnisse bieten, als die aus Hexosen kondensierten Polysaccharide. Die Polypeptide unter den Eiweißbegriff zu subsumieren[2]), erscheint wenigstens heute nicht natürlich, während es wiederum praktisch ist, die Peptone einer-

---

1) Zur Orientierung über das ungeheuer angewachsene Gebiet der Eiweißliteratur sei besonders verwiesen auf O. COHNHEIM, Chemie d. Eiweißkörper, 2. Aufl., 1904. Auch in ROSCOE-SCHORLEMMERs Lehrbuch der Chemie, Bd. IX. W. RUPPEL, Die Proteine, 1900. Von älteren Zusammenstellungen seien namhaft gemacht jene in den Lehrbüchern von NEUMEISTER, HAMMARSTEN, HOPPE-SEYLER, ferner DRECHSEL [Handwörterbuch der Chem., Bd. III (1885)]. F. SCHWARZ, Cohns Beitr. z. Biol., Bd. V (1887). — 2) Vgl. TH. PANZER, Wien. klin. Wochenschr., Bd. XVI, p. 689 (1903).

seits, die komplexen Proteide andererseits mit unter den „Eiweißsubstanzen im weitesten Sinne des Begriffes“ zu belassen.

Historisches. Der älteste bekannte pflanzliche Eiweißstoff ist der Kleber des Getreidemehles, mit dem sich bereits im 18. Jahrhundert BECCARIA befaßte. ROUELLE zeigte, daß ähnliche gerinnbare Stoffe im Preßsafte vieler Pflanzen nachgewiesen werden können. FOURCROY [1]) lenkte zuerst die Aufmerksamkeit auf die Ähnlichkeit dieser Substanzen mit tierischem Eiweiß. Auch VAUQUELIN [2]) betonte die Analogie des im Safte von Carica Papaya enthaltenen gerinnbaren Stoffes mit dem animalischen Bluteiweiß. Die späteren Arbeiten von THÉNARD [3]) (über Eiweißgerinnung) und von BOSTOCK [4]) (über Eiweiß fällende Substanzen: Tannin, Schwermetallsalze) beziehen sich nur auf tierische Eiweißstoffe, desgleichen die ersten Elementaranalysen von Eiweiß [PROUT [5])]. BRACONNOT [6]) hat das Verdienst, die ersten Eiweißhydrolysen (Leim, Muskel) mit verdünnter Schwefelsäure ausgeführt zu haben (1822); er entdeckte hierbei das Glykokoll und das Leucin als Spaltungsprodukte. Den Eiweißstoff aus Bohnen- und Erbsensamen untersuchte BRACONNOT [7]) gleichfalls (1827) und nannte ihn Legumin. Von Wichtigkeit sind die gleichzeitig von BERZELIUS [8]) und EINHOF [9]) angestellten Untersuchungen über Kleber („Pflanzenleim“) und „Pflanzenkäsestoff“, in welchen die biologische Übereinstimmung der tierischen und pflanzlichen Eiweißstoffe eindringlich vor Augen geführt wurde. RASPAIL [10]) entdeckte 1829 die bekannte Farbenreaktion von Eiweiß mit Zucker und konzentrierter Schwefelsäure. GMELIN [11]) stellte Beobachtungen über das Verhalten von Eiweiß beim Erhitzen unter Druck an; BIRD [12]) gewann das Natronalbuminat; MITSCHERLICH [13]) sah 1837 die violette Eiweißreaktion mit Kupfervitriol in alkalischer Lösung. GAY-LUSSAC [14]), THÉNARD. später DUMAS und CAHOURS [15]) unterwarfen mehrere pflanzliche Eiweißsubstanzen der Elementaranalyse; der erstgenannte Forscher wies nochmals auf die

---

1) FOURCROY, Ann. chim., Tome III; Tome VIII, p. 113; Tome IX, p. 7 (1791). Vgl. auch SENEBIER, Physiologie, Bd. II, p. 441 (1800). — 2) VAUQUELIN, Ann. chim., Tome XLIII; Crells Annal., 1802, Bd. II, p. 370. FOURCROY und VAUQUELIN, Ann. chim., Tome XXIII, p. 186 (1797), studierten die Wirkung konzentrierter H_2SO_4 auf tierische Stoffe. Über koagulierbare Substanzen im Safte der Bäume: VAUQUELIN, Ann. chim., Tome XXXI p. 20 (1799). BERTHOLLETS „Zoonsäure“ (Ann. chim., Tome XXVI, p. 86 [1798]) wurde durch THÉNARD (ibid., Tome XLIII, p. 176 [1802]) als Gemenge erkannt. FOURCROY und VAUQUELIN nannten das Einwirkungsprodukt von HNO_3 auf Eiweiß acide jaune. — 3) THÉNARD, Ann. chim., Tome LXVII, p. 320 (1808). — 4) JOHN BOSTOCK, Ann. chim., Tome LXVII, p. 35 (1808). CHEVREUL, Ann. chim phys. (2), Tome XIX, p. 38 (1821), studierte Wasseraufnahme von Eiweiß, sowie die Wirkung von Wärme und von Alkohol auf Eiweiß. — 5) W. PROUT, Schweigg. Journ., Bd. XXVIII, p. 181 (1820). [Bluteiweiß: 7,77 % H, 56,25 % C, 30 % O, 17,5 % N.] — 6) H. BRACONNOT, Gilberts Ann., Bd. LXX, p. 389 (1822). — 7) BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXIV, p. 68 (1827). Das von GORHAM, Schweigg. Journ., Bd. XXXII, p. 488 (1821) und BIZIO, ibid., Bd. XXXVII p. 377 (1823) aus Mais beschriebene „Zeïn“ war wohl ein Gemisch von Kleber u. a. Proteiden und Fett. — 8) BERZELIUS, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXVII, p. 215 (1828). Lehrbuch d. Chem., Bd. III, p. 384 ff. (1828). Deutsch v. WÖHLER. — 9) EINHOF, Berzelius Jahresber., Bd. VII, p. 231 (1828). — 10) RASPAIL, Schweigg. Journ., Bd. LVI, p. 95 (1829). — 11) L. GMELIN, Schweigg. Journ., Bd. LVIII, p. 375 (1830). — 12) G. BIRD, Journ. prakt. Chem., Bd. IX, p. 32 (1836). — 13) C. G. MITSCHERLICH, Pogg. Ann., Bd. XL, p. 106 (1837). — 14) GAY-LUSSAC, Ann. chim. phys. (2), Tome LIII, p. 110 (1833). — 15) DUMAS u. CAHOURS, Ann. chim. phys. (3), Tome VI, p. 385 (1842). Auch BOUCHARDAT, Lieb. Ann., Bd. XLIII, p. 120 (1842); ROCHLEDER, Lieb. Ann., Bd. XLVI, p. 155 (1843) analysierte Legumin.

allgemeine Verbreitung reichlicher Eiweißmengen in Samen hin. MULDER[1]) erwarb sich große Verdienste um die Eiweißchemie durch die Anstellung zahlreicher Analysen, wobei er bemüht war, die Verbreitung des Gehaltes an Schwefel und Phosphor zu zeigen; er wies auch darauf hin, daß das Molekulargewicht der Eiweißstoffe ein außerordentlich hohes sein müsse. Seine Anschauungen über den Bau des Eiweißmoleküls waren jedoch wenig glücklich. MULDER nahm an, daß bei allen Eiweißkörpern ein Kern $C_{40}H_{62}N_{10}O_{12}$ („Protein") vorhanden sei, dessen verschiedene Schwefelungs- und Phosphorungsstufen die natürlichen Eiweißkörper darstellen, auch sollten „Proteinoxyde" im Tierkörper vorkommen. LIEBIG[2]) und einige seiner Schüler haben in mustergiltigen Untersuchungen seit 1840 den Grundstein zur heutigen Eiweißchemie gelegt, und manche Anschauungen, welche, wie die nahe Verwandtschaft des Legumin mit Milchkasein, später beiseite gedrängt wurden, sind in neuester Zeit wieder zu Ehren gekommen. LIEBIG unterschied Pflanzeneiweiß (koagulierbar, durch Säuren nicht fällbar), Pflanzenkäsestoff (nicht koagulierbar, durch Säure fällbar), und Pflanzenfaserstoff. Er und LASKOWSKI[3]) wiesen den Schwefelgehalt der MULDERschen „Protein"präparate nach; LIEBERKÜHN[4]) zeigte, daß Phosphor kein allgemeiner Eiweißbestandteil sei, wie MULDER angenommen hatte. In LIEBIGs Laboratorium entwickelte sich auch die Anschauung, daß Elementaranalysen von Eiweißstoffen sehr wenig über die Natur dieser Substanzen lehren, und daß man durch hydrolytische Spaltung und Sicherstellung der Abbauprodukte viel weiter kommt[5]). HINTERBERGER[6]) wies bei der Schwefelsäurehydrolyse von Ochsenhorn Leucin und Tyrosin nach. Auf dieser Bahn schritt die spätere Arbeit rüstig fort, und für die pflanzlichen Eiweißstoffe zeigen die Untersuchungen von RITTHAUSEN[7]) auf das glänzendste, welche gewaltigen Fortschritte hierdurch angebahnt worden waren. An den Namen SCHÜTZENBERGERs knüpfen sich weitere Erfolge auf dem Gebiete der Eiweißhydrolyse, und gerade die letzte Phase in der Entwicklung der Eiweißchemie hat gezeigt, welche außerordentlichen Erfolge noch fortdauernd durch Verbesserung der Methodik hier zu erzielen sind. KÜHNE, und für pflanzliche Proteine dessen Schüler OSBORNE und CHITTENDEN, in neuester Zeit HOFMEISTER und zahlreiche Schüler, sodann E. FISCHER haben die Kenntnis vom hydrolytischen Abbau der Eiweißstoffe, und von den ersten noch eiweißartigen Spaltungsprodukten mit hervorragendem Erfolge gefördert. Von großer Wichtigkeit war endlich die Ausbildung der Darstellungs- und Trennungsmethodik durch Verwendung von Neutralsalzlösungen als Solventien (HOPPE-SEYLER, WEYL, SCHMIEDEBERG, DRECHSEL u. a.), die zu überraschenden Ergebnissen in der Gewinnung gut kristallisierender Eiweißpräparate (F. HOFMEISTER und seine Schüler) geführt hat. Die Verdienste zahlreicher anderer hervorragender Forscher aufzuzählen, fällt

---

1) MULDER, Pogg. Ann., Bd. XL, p. 253 (1837); Bd. XLIV, p. 443 (1838); Journ. prakt. Chem., Bd. XVI, p. 129 (1839), p. 297 (1839); Berzelius Jahresber., Bd. XIX, p. 642 (1840); Journ. prakt. Chem., Bd. XXXI, p. 281 (1844). Vers. ein. physiol. Chem. (1844), p. 300 ff.; Journ. prakt. Chem., Bd. XLIV, p. 503 (1848). — 2) J. v. LIEBIG, Lieb. Ann., Bd. XXXIX, p. 128 (1841); Ann. chim. phys. (3), Tome IV, p. 186 (1842); Lieb. Ann., Bd. LVII, p. 131 (1846). — 3) N. LASKOWSKI, Lieb. Ann., Bd. LVIII, p. 129 (1846). — 4) N. LIEBERKÜHN, Pogg. Ann., Bd. LXXXVI, p. 117 (1852). — 5) Vgl. die Arbeit von GUCKELBERGER, Lieb. Ann., Bd. LXIV, p. 39 (1848), deren Resultate allerdings noch nicht klar waren. — 6) F. HINTERBERGER, Lieb. Ann., Bd. LXXI, p. 70 (1849). — 7) H. RITTHAUSEN, Die Eiweißkörper der Getreidearten etc., 1872.

nicht mehr in den Rahmen dieser kurzen historischen Darstellung, welche mehr die ältere Entwicklungsperiode der Eiweißchemie zu berücksichtigen hatte.

Angaben über Vorkommen. Angesichts der noch äußerst lückenhaften Kenntnisse von pflanzlichen Eiweißstoffen können nur vereinzelte Befunde näher besprochen werden. Die meisten Eiweißsubstanzen des Pflanzenkörpers wie jene des Tierkörpers liegen in kolloidaler Lösung oder als feste Körper von verschiedensten Quellungszuständen, die unter den Begriff der Hydrogele fallen, vor. Doch ist es von den meisten Eiweißkörpern der Blätter, Wurzeln, also der wichtigsten Organe der Pflanzen, gänzlich unbekannt, in welchem Zustande sie vorkommen und ob sie sich im Zellsafte oder im Protoplasma finden; insbesondere die komplexen Proteide der Pflanzen sind fast völlig unerforscht.

Am besten bekannt sind jene Proteinsubstanzen, welche zu den Reservestoffen des Organismus zählen. Die pflanzlichen Reserveproteine, welche, wie weiter unten zu erwähnen sein wird, mit den tierischen Dottereiweißstoffen Analogien bieten, kristallisieren leicht, sehr häufig in der Zelle selbst, und waren die ersten kristallisierten Eiweißstoffe, welche man kennen gelernt hat. Über Eiweißkristalle in Pflanzenzellen existiert eine große Literatur.

TH. HARTIG [1]) war 1855 der erste Entdecker derselben, RADLKOFER [2]) verglich diese Gebilde mit richtigem biologischen Blicke mit den kristallinischen Dotterplättchen mancher Tiere. NÄGELI [3]) wollte die Phytovitellinkristalle wegen ihrer Quellungsfähigkeit und der unvollkommenen Konstanz ihrer Winkel als „Kristalloide“ von echten Kristallen unterschieden wissen, doch wies schon W. HOFMEISTER [4]) darauf hin, daß sich diese Ansicht kaum aufrecht erhalten läßt. Manche Formen, wie die von COHN [5]) erkannten Kristalle der äußersten Parenchymlagen der Kartoffelknollen, sind reguläre Kristalle, andere, wie die wohlbekannten Kristalle der Proteinkörner in dem Samennährgewebe von Bertholletia, Ricinus, Myristica, Musa, sind hexagonal-rhomboedrisch [SCHIMPER [6]), ZIMMERMANN [7])]. Auf die zahlreichen beschriebenen Fälle, wo Eiweißkristalle in verschiedenen Organen von Phanerogamen [8]), von Algen [9])

---

1) TH. HARTIG, Bot. Ztg., 1855, p. 881. — 2) L. RADLKOFER, Über Kristalle proteinartiger Körper, 1859. — 3) NÄGELI, Mitteil. bayr. Akad. München, Bd. II, p. 220 (1862); ferner SCHIMPER, Dissert. Straßburg, 1878. Über Quellung und Gestaltveränderung dieser Kristalle, DUFOUR, Dissert. Lausanne, 1882. — 4) W. HOFMEISTER, Pflanzenzelle, p. 395, Anm. 1 (1867). — 5) F. COHN, Jahresber. Schles. Ges. f. vaterl. Kult., 1859, p. 72; zuerst gesehen wurden sie von BAILEY, 1845. — 6) A. F. W. SCHIMPER, Zeitschr. Kristallogr. u. Min., Bd. V, p. 131 (1881). — 7) A. ZIMMERMANN, Schenks Handbuch d. Bot., Bd. III, 2. Teil, p. 575 (1887). — 8) Zusammenfassende Angaben bei TSCHIRCH, Angew. Pflanzenanatom., p. 48 (1889). Kristalle in rindenständigen Schleimschläuchen bei Abies: HÖHNEL, Sitz. Wiener Akad., Bd. LXXXIV (I), p. 589 (1881). In jungen Kartoffeltrieben: SORAUER, Annal. d. Landwirtsch., Bd. LI, p. 11. In wurzelfaulen Kartoffelpflanzen: HEINRICHER, Ber. bot. Ges., Bd. IX, p. 287 (1891). Im Parenchym von Euphorbia splendens: FRY, Ann. of Bot., Vol. V, p. 413 (1891). In Pollenschläuchen: HUIE, La Cellule, Tome XI, p. 83 (1895). In Blütenteilen verschiedener Leguminosen: BACCARINI, Bot. Centr., Bd. LXV, p. 391 (1896). Phytolacca: KRUCH, Acc. Lincei (5), Tome V, p. 364 (1896). Bei Farnen: G. KRAUS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. VIII, p. 426. POIRAULT, Ann. sc. nat. (7), Tome XVIII, p. 113 (1893). Cycadeen: WARMING, Bot. Ztg., 1878, p. 737. — 9) Bei Florideen, Acetabularia, Codium: J. KLEIN, Flora 1877, No. 19, p. 289; Just Jahresber., 1879, Bd. I, p. 11; Flora, 1880, No. 5; WAKKER, Just Jahresber., 1886, Bd. I, p. 25; BERTHOLD, Protoplasmamechanik (1886), p. 57; LEITGEB, Sitz. Wien. Akad., Bd. XCVI, p. 13 (1887); WAKKER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XIX, p. 423 (1888); BRUNS, Ber. bot. Ges., Bd. XII, p. 178 (1894).

und Pilzen[1]) vorkommen, kann hier nicht näher eingegangen werden. Erwähnt sei das bemerkenswerte und häufige Vorkommen von Eiweißkristallen als Einschlüsse von Zellkernen[2]), ferner die Beobachtungen über Phytovitellinkristalle in Chlorophyllkörnern und Leukoplasten[3]).

Den Einfluß reichlicher Stickstoffzufuhr auf die Intensität der Vitellinablagerung hat STOCK[4]) festgestellt.

Aus ihrer Lösung lassen sich diese Eiweißkristalle relativ sehr leicht wiederum kristallinisch darstellen, wie zuerst MASCHKE[5]) gezeigt hat, und spätere nach vervollkommneten Methoden angestellte Versuche von SCHMIEDEBERG[6]), DRECHSEL[7]) und GRÜBLER[8]) ergeben haben.

Hier sei auch noch schließlich der Frage gedacht, ob Eiweißstoffe im Organismus mit nichteiweißartigen Substanzen chemisch gebunden vorkommen. Am meisten Wahrscheinlichkeit besitzt von einschlägigen Angaben die Existenz von Lecithin-Eiweißverbindungen [„Lecithalbumin" von LIEBERMANN[9])]; dieselben sollen Stoffe von stark saurem Charakter sein. Weniger wahrscheinlich ist das von NERKING[10]) behauptete Vorkommen von Fett-Eiweißverbindungen, welches von POSNER und GIES[11]) in Abrede gestellt worden ist.

Daß man bei der Darstellung viele Proteide nicht unzersetzt und nicht in ihrer nativen Beschaffenheit gewinnt, ist wohl gewiß, und wir sind deshalb noch weit entfernt davon, die Eiweißsubstanzen der lebenden Zelle in ihren Eigenschaften beurteilen zu können. Es ist jedoch zwischen dieser Auffassung und der von manchen Forschern, z. B. O. LOEW[12]) über das „lebende Eiweiß" geäußerten Meinung wohl zu unterscheiden, und ich vermag jenen allzuweit gehenden Spekulationen, die sich vom Boden exakter Forschung ganz getrennt haben, nicht zu folgen.

§ 2.
Die physikalischen Eigenschaften der Eiweißstoffe.

Kristallisation. Bis in die neuere Zeit waren die Phytovitelline neben den tierischen Dotterplättchen und dem Hämoglobin die einzigen

1) Sporangienstiele v. Mucorineen: J. KLEIN, Jahrbüch. wiss. Bot., Bd. VIII, p. 305; v. TIEGHEM, Ann. sc. nat. (6), Tome V, p. 32. Basidiomyceten: CH. VAN BAMBEKE, Bull. Ac. Roy. Belg. 1902, No. 4, p. 227; Botan. Literaturbl., 1903, p. 19. — 2) Sehr leicht zu sehen in der Perigonepidermis von Albucaarten: RACIBORSKI, Flora, 1897, p. 75. Zuerst wurden Zellkernkristalle von RADLKOFER bei Lathraea nachgewiesen. Bei Pinguicula und Utricularia durch J. KLEIN, Cohns Beiträge Bd. III, p. 163 (1880) und RUSSOW, Dorpater Naturforsch. Ges., 1880. Bei Pirola (Torus) von RAUNKJÄR, Just Jahresber., 1882, Bd. I, p. 409; 1883, Bd. I, p. 160. Stylidium: RAUNKJÄR, Bot. Centr., Bd. XXX, p. 236 (1887). Hyacinthus: LEITGEB, Mitteil. bot. Inst. Graz, p. 115. Färbung: A. ZIMMERMANN, Ber. bot. Ges., Bd. VIII p. (47) (1890); Zeitschr. wiss. Mikr., Bd. X, p. 211 (1893). Convolvulus; BORZÌ, Just Jahresber., 1894, Bd. I, p. 433. In Haaren: KALLEN, Flora, 1882, p. 65. SCHENCK, Dissert., Über zentrifugale Wandverdickungen, Bonn, 1884. Verhalten bei Karyokinese: ZIMMERMANN, Beitr. Morph. Phys. d. Pflanzenzelle, Heft 2 (1891). — 3) SCHIMPER, Bot. Ztg., 1883, p. 809; ZIMMERMANN, l. c. (1891); SCHIMPER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XVI, p. 1. — 4) G. STOCK, Cohns Beitr. z. Biol., Bd. VI, p. 213 (1892). — 5) O. MASCHKE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXXIV, p. 436 (1858); Bot. Ztg., 1859, p. 441; R. SACHSSE, Sitz. Naturf. Ges. Leipzig, Bd. III, p. 23 (1876). — 6) O. SCHMIEDEBERG, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. I, p. 205 (1877). — 7) E. DRECHSEL, Journ. prakt. Chem., Bd. XIX, p. 331 (1879). — 8) G. GRÜBLER, ibid., Bd. XXIII, p. 97 (1881). Auch RITTHAUSEN, ibid., 481. — 9) L. LIEBERMANN, Pflüg. Arch., Bd. LIV, p. 573 (1893). — 10) J. NERKING, ibid., Bd. LXXXV, p. 330 (1901). — 11) R. POSNER u. GIES, Americ. Journ. Physiol., Vol. VII, p. 331 (1902). — 12) Vgl. O. LOEW, The proteids of living matter. Scienee, Vol. XI, p. 930 (1900) und frühere Arbeiten dieses Forschers.

bekannten kristallinischen Eiweißstoffe, und erst 1889 gelang es HOFMEISTER [1]) zu beweisen, daß man durch geeignete Mittel, wobei langsame Konzentrierung der Lösung von Eiweiß in halbgesättigter Ammonsulfatlösung sich trefflich bewährte, Hühnerei-Albumin schön kristallisiert gewinnen kann. HOPKINS und PINKUS [2]) fanden, daß ein sehr kleiner Zusatz von Essigsäure hierbei begünstigend wirkt. Man hat später noch eine Reihe tierischer Eiweißstoffe (z. B. Serumalbumin, Laktalbumin) nach diesem Verfahren zur Kristallisation gebracht. Auf pflanzliche Eiweißstoffe ist das Verfahren leider noch sehr wenig angewendet worden [3]). Die drei genannten Albumine scheinen nach WICHMANN [4]) isomorphe Kristalle zu bilden. Erwähnung verdient hier auch, daß zu den „Proteiden im weitesten Sinne" zählende Farbstoffe schön kristallisieren: im Pflanzenreiche, wie MOLISCH [5]) nachgewiesen hat, das Phykoerythrin der Florideen und das Phykocyan der Spaltalgen; im Tierreiche, wie schon lange bekannt [6]), das Hämoglobin. Manche Angaben über kristallisierende Eiweißstoffe sind unsicher und unbestätigt geblieben, insbesondere einige Angaben über kristallisierbare Albumosen und Peptone.

Eine Sammlung der Vorschriften zur Herstellung künstlicher Eiweißkristalle findet sich in der zusammenfassenden Darstellung über Eiweißkristallisation von FR. N. SCHULZ [6]). Man hat mit Recht von vielen Seiten diese Methodik als sehr wichtig für die Beschaffung reinen Untersuchungsmaterials hingestellt, doch ist nicht außer Betracht zu lassen, daß die Adsorptions- und Quellungsphänomene in hohem Grade zeigenden Eiweißkristalle nicht in allen Fällen für absolute Reinheit Gewähr leisten können, wie andere Kristalle. Auch die natürlichen Eiweißkristalle bergen nach SCHIMPER vielleicht eingeschlossene Beimengungen, indem bei Einwirkung von Glyzerin ein Teil in Lösung geht, ein Teil jedoch als festes Skelett vom Lichtbrechungsvermögen des Wassers zurückbleibt [7]).

Die kolloidalen Eigenschaften der Eiweißkörper. Die meisten Eiweißstoffe besitzen die Eigenschaften von „Kolloiden" in typischer Weise; doch zeigen sich speziell bei den Albumosen und Peptonen zahlreiche Übergangsstufen zum Verhalten von „Kristalloiden", welche besonders in der verminderten Viskosität der Lösungen, der gesteigerten Diffusionsfähigkeit, der Löslichkeit in Alkohol sowie im Verluste der Koagulationsfähigkeit und der Aussalzbarkeit sich ausprägen.

Eiweißlösungen bilden leicht bleibenden Schaum. Etwas konzentriertere Lösungen passieren auch Filterpapier nur langsam. Unter er-

1) F. HOFMEISTER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIV, p. 163 (1889); Bd. XVI, p. 187 (1891). Ferner GABRIEL, ibid., Bd. XV, p. 456 (1891); BONDZYNSKI u. ZOJA, Bd. XIX, p. 1 (1894); MORACZEWSKI, Bd. XXI, p. 71 (1895); Bd. XXV, p. 252 (1898); GÜRBER, Sitz. Würzburg. phys.-med. Ges., 1894, p. 142, 1896, p. 117; KRIEGER, Dissert. Straßburg, 1899; FR. N. SCHULZ, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXIX, p. 86 (1899); PANORMOFF, Bull. soc. chim. (3), Tome XVIII, p. 595 (1897); WORMS, MAXIMOWITSCH, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 1229; REICHERT, Amer. Journ. Physiol., Vol. IX, p. 97 (1903); M. COHN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XLIII, p. 41 (1904). — 2) HOPKINS u. PINKUS, Journ. of Physiol., Vol. XXIII, p. 130 (1898). — 3) Angaben z. B. bei GABRIEL, l. c. Das von RÜMPLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 4162 (1902), angegebene Verfahren dürfte hierbei gute Dienste leisten. — 4) WICHMANN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVII, p. 575 (1899). — 5) MOLISCH, Botan. Ztg., 1894, p. 177; 1895, p. 131. — 6) Literatur bei FR. N. SCHULZ, Kristallisation v. Eiweißstoffen (1901), p. 21 ff. — 7) SCHIMPER, NÄGELI, l. c.; PFEFFER, Jahrbüch. wiss. Bot., Bd. VIII (1872), dachte an eine chemische Spaltung durch Glyzerin; definitiv entschieden ist die Frage noch nicht.

höhtem Druck lassen sich die meisten Eiweißlösungen durch tierische Membranen oder auch Tonfilter hindurch pressen [1]). Die innere Reibung der Eiweißlösungen ist außerordentlich groß [2]).

Eiweißlösungen besitzen einen sehr großen elektrischen Leitungswiderstand, wie die Untersuchungen von STEWART [3]) gezeigt haben. Doch bilden die Eiweißstoffe nach den Feststellungen von SJÖQVIST [4]) sowie BUGARSZKY und LIEBERMANN [5]) mit Säuren und Basen Salze, welche meßbar in wässeriger Lösung elektrolytisch dissoziiert sind. SACKUR [2]) schloß aus der Leitfähigkeit des Kaseinnatriums, daß Kasein eine mindestens vierbasische Säure darstellt. Bei der tryptischen Eiweißspaltung nimmt die Leitfähigkeit bis zu einer gewissen Grenze zu [6]).

Die Eiweißhydrosole koagulieren unter verschiedenen Verhältnissen leicht. Bekannt ist die Ausscheidung von Eiweißkoagulationen beim Erhitzen; aber schon anhaltendes Schütteln vermag, wie RAMSDEN [7]) zeigte, denselben Effekt zu erzielen, ebenso auch Kontakt mit gebranntem Ton oder Tierkohle vermöge deren Oberflächenwirkung [HERMANN [8])]. Doch sind die Koagula verschieden, je nach dem Wege, auf dem sie entstanden sind. Es handelt sich hier um keinen umkehrbaren Vorgang; das Koagulum ist im Lösungsmittel dauernd unlöslich geworden, das Eiweiß „dauernd denaturiert“. Auch Chloroform scheint nach verschiedenen Beobachtungen eiweißkoagulierende Eigenschaften zu haben [9]). Thiosinamin bringt nach OEFELE [10]) koaguliertes Eiweiß in Lösung. Für die Kochkoagulation ist die Temperatur bei den einzelnen Eiweißstoffen spezifisch different und oft charakteristisch. Doch hat, wie FARMER [11]) gezeigt hat, die Vorbehandlung mitunter deutlichen Einfluß, so daß ein im Vakuum getrocknetes Eiweiß Lösungen gibt, die viel schwieriger gerinnen als Lösungen aus ungetrocknetem Eiweiß. Die kompliziert aufgebauten Proteide koagulieren meist schon bei niederer Temperatur als einfache Albumine und Globuline. Die Schnelligkeit und Vollständigkeit der Koagulation wird namhaft gesteigert durch Gegenwart einer minimalen Säuremenge, was von praktischer Bedeutung ist, denn in sehr schwach essigsaurer Lösung gelingt es, das Eiweiß durch Erwärmen vollständig auszufällen. Die Hitzekoagulation unterbleibt nach vielen Erfahrungen [12]) in Eiweißlösungen, welche durch lange Dialyse möglichst von Mineralsalzen befreit worden sind. Die Gegenwart mancher Stoffe

1) Über Druckfiltration von Eiweiß; GOTTWALT, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IV, p. 423 (1880); RUNEBERG, ibid., Bd. VI, p. 508 (1882); HARRIS, Journ. of Physiol., Vol. XXV, p. 207 (1900); Temperatureinflüsse: LOEWY, Zeitschr. phys. Chem., Bd. IX, p. 537 (1885). — 2) Hierzu O. SACKUR, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XLI, p. 679 (1902); POSTERNAK, Annal. Inst. Pasteur, Tome XV, p. 85 u. 451, hat eine ausführliche Theorie der Eiweißlösungen zu entwickeln versucht. — 3) G. N. STEWART, Proc. roy. soc. Edinburg, Vol. XV, p. 399 (1888). — 4) J. SJÖQVIST, Skand. Arch. Physiol., Tome V, p. 277 (1894). — 5) BUGARSZKY u. LIEBERMANN, Pflüg. Arch., Bd. LXXII, p. 51 (1898). — 6) Vgl. OKER-BLOM, Skand. Arch. Physiol., Tome XIII, p. 359 (1902). Über den osmotischen Druck von Eiweißlösungen: E. W. REID, Journ. of Physiol., Vol. XXXI, p. 438 (1904). — 7) W. RAMSDEN, Dubois Arch., 1894, p. 517. — 8) L. HERMANN, Pflüg. Arch., Bd. XXVI, p. 442 (1881). — 9) Vgl. F. KRÜGER, Zeitschr. Biolog., Bd. XLI, p. 341 (1901); Beitr. z. chem. Physiol., Bd. III, p. 67 (1903); O. LOEW u. ASO, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 388; SALKOWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXI, p. 329 (1900). — 10) OEFELE, Pharm. Centralhalle, Bd. LXIII, p. 1 (1902). — 11) J. BR. FARMER, Proc. Roy. Soc., Vol. LXVI, p. 329 (1900). — 12) Hierüber: ARONSTEIN, Pflüg. Arch., Bd. VIII, p. 75 (1874); HARNACK, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 3046 (1889); Bd. XXIII, p. 3745 (1890); PAULI, Pflüg. Arch., Bd. LXXVIII, p. 315 (1899); VARENNE, Bull. soc. chim., Tome XLV, p. 427 (1886). Die von MATHIEU u. URBAIN, Compt. rend., Tome LXXVII, p. 706 (1873), über die Ursachen der Hitzekoagulation aufgestellte Ansicht ist sicher unzutreffend.

hemmt die Hitzekoagulation von Eiweißstoffen: so Pyridin, Cholin, Harnstoff[1]), ferner Kontakt mit metallischem Silber[2]), und bekanntlich auch Formaldehyd[3]). Von besonderem einschlägigen Interesse ist endlich die von SPIRO[4]) studierte Herabsetzung der Koagulationstemperatur durch einwertige Alkohole, wobei höhere Alkohole schon in geringeren Dosen wirken, als die niederen Alkohole. Die mehrwertigen Alkohole (Glyzerin, Mannit, Zucker) hemmen im Gegensatze hiezu die Koagulation. Auch alkoholische Salzlösungen zeigen nach SPIRO koagulationshemmende Wirkung.

Durch Alkohol gefälltes Eiweiß verliert nach längerem Kontakt mit starkem Alkohol gleichfalls seine Löslichkeit in Wasser. Analoge Wirkungen beobachtete HOFMEISTER auch an Eiweißkristallen[5]).

Die Fähigkeit von Kolloidlösungen eine kolloidale Goldlösung gegen die fällende Wirkung eines NaCl-Zusatzes zu schützen, findet sich auch bei Eiweiß, und wurde von SCHULZ und ZSIGMONDY[6]) dazu benützt, um für einzelne Eiweißspecies eine charakteristische „Goldzahl“ zu ermitteln.

Die Oberflächenattraktion tritt bei Eiweißstoffen stark zutage. Eiweißfällungen reißen viele Stoffe mit zu Boden, insbesondere andere Kolloide. Proteolytische Enzyme werden durch Fibrinflocken stark gespeichert. Auch künstliche Eiweißkristalle zeigen gegenüber Salzen und Farbstoffen diese Erscheinung in hohem Maße. HEIDENHAIN[7]) hat sich hinsichtlich der für die Histologie wichtigen Eiweißfärbung durch Anilinfarben bemüht, den Anteil festzustellen, welcher auf Rechnung wirklicher chemischer Verbindung von Farbstoff mit Eiweiß zu setzen ist.

Von größtem theoretischen und praktischen Interesse ist das Verhalten der Eiweißhydrosole gegen Salze. Die durch Neutralsalze der Alkalimetalle sowie des Magnesiums bewirkten Fällungen sind reversible Zustandsänderungen; sie lassen sich durch genügende Verdünnung mit Wasser oder Ausdialysieren des Salzes wieder rückgängig machen. Das Gleiche gilt jedoch nicht von den Eiweißfällungen mit Schwermetallsalzen, welche nicht umkehrbare Zustandsänderungen darstellen[8]). Daß es Fällungen gibt, welche anfangs reversible Änderungen bedeuten, bei denen jedoch der Eiweißniederschlag sehr bald in unlösliche Form übergeht, lehrt die Eiweißfällung mit Alkohol und anderen organischen Solventien. SPIRO[4]) hat mit Recht betont, daß kein ausreichender Grund existiert, die Salz- und Alkoholfällungen als prinzipiell verschiedene Erscheinungen anzusehen. Da beim Aussalzen mit Neutralsalzen auch längerer Kontakt mit der Salzlösung dem Eiweiß nichts schadet, hat diese Prozedur bei der Darstellung, Trennung und Reinigung von Eiweißsubstanzen ungeheuere Bedeutung erlangt, insbesondere seit

1) Vgl. SPIRO, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXX, p. 182 (1900); RAMSDEN, Journ. of Physiol., Vol. XXVII, p. XXIII (1902). — 2) SCHADEE VAN DER DOES, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIV, p. 351 (1897); CLAUTRIAU, Bull. soc. belg. Micr., Vol. XVIII, p. 157, gibt dieselbe Wirkung von Spuren Eisenvitriol an. — 3) Hierzu BLUM, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 127 (1896); SCHWARZ, ibid., Bd. XXXI, p. 460 (1901); BENEDICENTI, Arch. Anat. Physiol., 1897, p. 210. — 4) K. SPIRO, Hofmeisters Beiträge, Bd. IV, p. 300 (1903). — 5) Über Eiweißfällung durch Alkohol auch M. CHR. TEBB, Journ. of Physiol., Vol. XXX, p. 25 (1904). — 6) SCHULZ u. ZSIGMONDY, Hofmeisters Beiträge, Bd. III, p. 137 (1903); für Albumosen: E. ZUNZ, Arch. internat. de physiol., Tome I, p. 427 (1904). — 7) HEIDENHAIN, Pflüg. Arch., Bd. XC, p. 115 (1902); Bd. XCVI, p. 440 (1903); Zeitschr. wiss. Mikrosk., Bd. XIX, p. 431 (1903). — 8) Nach G. GALEOTTI, Zeitschrift physiol. Chem., Bd. XL, p. 492 (1903), wären allerdings selbst die Schwermetall-Eiweißfällungen entgegen der allgemeinen Anschauung als reversible Vorgänge aufzufassen.

HEYNSIUS[1]) und KÜHNE[2]) im Ammonsulfat ein äußerst wirksames Salz entdeckten, und die Untersuchungen von HOFMEISTER und LEWITH[3]) die theoretischen Grundzüge der Aussalzungsmethoden klarlegten. Die Konzentration, bei welcher ein Salz einen Eiweißstoff zu fällen beginnt, ist, wie HOFMEISTER sagt, „ebenso charakteristisch für den Eiweißstoff, wie etwa der Löslichkeitsgrad für einen kristallisierten Körper". Bei zahlenmäßigen Angaben führt man die Zahl der Kubikcentimeter einer kaltgesättigten Lösung an, welche in 10 ccm Eiweiß + Salz + Wasser vorhanden sein muß. damit die Ausscheidung beginnt, resp. vollendet ist. OSBORNE und HARRIS[4]) haben für eine größere Anzahl von Reserveproteiden aus Pflanzensamen in ähnlicher Weise die Fällungsgrenzen gegen Ammonsulfat ermittelt. Die umfassenden Versuche HOFMEISTERS bewiesen, daß nicht alle Salze gleich gut wirksam sind. Doch waren die Salze einbasischer Säuren und einwertiger Basen sowohl auf Eiweiß als auf kolloidales Fe_2O_3 und Ölseife in äquimolekularer Lösung annähernd gleichgut wirksam. Im allgemeinen fand HOFMEISTER die Wirkung additiv zusammengesetzt aus der Wirkung beider Ionen. PAULI[5]) hat nun in Kombinationsversuchen die sehr bemerkenswerte Tatsache ermittelt, daß manche Salze die Fällung durch andere Salze verhindern können; er glaubt deshalb, daß die Wirkung der Ionen keine gleichsinnige, sondern eine antagonistische ist. Weil H-Ionen fällend wirken, kommt PAULI zur Annahme, daß Kationen fällen, Anionen Fällung hindern, und stellt für die Wirkungsgröße der Ionen folgende Reihen auf:

fällend: $Mg < NH_4 < K < Na < Li$

Fällung hindernd: $CNS > J > Br > ClO_3 > NO_3 > Cl >$ Acetat $>$ Tartr. $>$ Citr. $> PO_4 > SO_4 > Fl$

Bei den irreversiblen Eiweißfällungen durch Erdalkalisalze entscheidet nach PAULI[6]) nicht allein das Kation über die Wirksamkeit, sondern in bedeutendem Maße auch das Anion. Hingegen kommt bei der fällenden Wirkung der Schwermetalle so gut wie ausschließlich das Kation in Betracht, und die Natur des Anion ist für den Fällungseffekt ohne Einfluß.

In der zitierten Arbeit von SPIRO ist näher einzusehen, was für Vermutungen sich derzeit für die Ursachen der verschiedenen Fällungswirksamkeit der Kationen ergeben. SPIRO hat auch den überzeugenden Nachweis geführt, daß es sich bei der Eiweißaussalzung nicht um Entstehung einer Eiweißsalzverbindung handeln kann, sondern nur um einen Fall der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln. Die theoretische Bearbeitung dieses Gebietes besitzt eine außerordentlich große Bedeutung für die Beurteilung der Stoffbewegung in der Zelle und gehört zu den wichtigsten modernen Problemen der Biologie.

---

1) A. HEYNSIUS, Pflüg. Arch., Bd. XXXIV, p. 330 (1885). — 2) KÜHNE, Verhandl. Heidelberg. nat.-med. Ver., Bd. III, p. 286 (1885). Für praktische Zwecke empfiehlt sich auch wasserfreies Na_2SO_4: PINKUS, Journ. of Phys., Vol. XXVII, p. 57 (1901). — 3) S. LEWITH, Arch. exp. Path., Bd. XXIV, p. 1; HOFMEISTER, ibid., p. 247 (1888); Bd. XXV, p. 1 (1888). Über fraktionierte Eiweißfällung auch EFFRONT, Mon. scient., Tome XVI, p. 241 (1902). — 4) TH. B. OSBORNE u. J. F. HARRIS, Journ. Americ. Chem. Soc., Vol. XXV, p. 837 (1903); Chem. C., 1903, Bd. II, p. 890. — 5) W. PAULI, Hofmeisters Beiträge, Bd. III, p. 225 (1903). Vgl. auch POSTERNAK, Ann. Inst. Pasteur, Tome XV, p. 85. — 6) W. PAULI, Hofmeist. Beitr., Bd. V, p. 27 (1903).

Optische Eigenschaften. Die Eiweißstoffe sind in ihren Lösungen optisch aktiv und zwar meist linksdrehend. Nach OSBORNE und HARRIS[1]) beträgt die spezifische Drehung bei

Edestin aus Hanfsamen	— 41,3°
„Globulin“ aus Linumsamen	— 43,53°
Excelsin aus Bertholletiasamen	— 42,94°
Amandin aus Mandeln	— 56,44°
Legumin aus Faba	— 44,09°
Phaseolin aus Schminkbohne	— 41,46°
Zein aus Mais	— 28,0°
Gliadin aus Weizen	— 92,28°

In neuester Zeit hat GAMGEE[2]) auf die Tatsache aufmerksam gemacht, daß es auch rechtsdrehende Eiweißsubstanzen (Hämoglobin, Nukleoproteide) gibt. Da Beimengungen, saure und alkalische Reaktion Einfluß auf die Drehungsintensität haben, ist es noch schwierig, den Drehungswinkel zur chemischen Charakterisierung der Eiweißstoffe zu benützen[3]). Einige Bestimmungen des Brechungskoeffizienten von Eiweißstoffen hat REISS[4]) geliefert.

§ 3.

Zusammensetzung und chemischer Charakter der Eiweißstoffe.

Elementaranalysen. Für die Sicherstellung der empirischen Zusammensetzung der Eiweißstoffe sind vor allen anderen die natürlich vorkommenden und rein dargestellten Eiweißkristalle sowie künstlich zur Kristallisation gebrachte Proteinstoffe wertvoll, die denn auch häufig analysiert worden sind.

Die nachfolgende Tabelle enthält eine Reihe von Elementaranalysen, die von CHITTENDEN und OSBORNE[5]) mitgeteilt worden sind. Die Analyse des zum Vergleiche angeschlossenen Hühner-Ovalbumin stammt, von HOFMEISTER[6]), diejenige des Serumalbumins von MICHEL[7]).

Kristallin. Eiweiß aus	C	H	N	S	O	Asche %
Kürbissamen	53,21	7,22	19,22	1,07	19,1	0,18
Zein	55,23	7,26	16,23	0,60	20,78	—
Edestin	51,65	6,89	18,75	0,85	21,86	—
Amandin	51,30	6,90	19,32	0,44	22,04	—
Corylin	50,72	6,86	19,17	0,83	22,42	—
Excelsin	52,18	6,92	18,30	1,06	21,54	—
Avenalin	52,18	7,05	17,90	0,53	22,34	—
Conglutin	51,00	6,90	17,99	0,40	23,71	—

1) TH. B. OSBORNE u. HARRIS, Journ. Americ. Chem. Soc., Vol XXV, p. 842 (1903). — 2) GAMGEE, u. CROFT HILL, Hofmeisters Beitr., Bd. IV, p. 1 (1903); ibid., p. 10; Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 913 (1903); Compt. r. soc. biol., Tome LV, p. 223 (1903). — 3) Lit. BÜLOW, Pflüg. Arch., Bd. LVIII, p. 207 (1894); FRAMM, ibid., Bd. LXVIII, p. 144 (1897). — 4) E. REISS, Hofmeisters Beitr., Bd. IV, p. 150 (1904). — 5) Nach der Übersetzung von GRIESSMAYER, Die Proteide (1897). Von älteren Analysen sei besonders verwiesen auf RITTHAUSEN, Journ. prakt. Chem., Bd. XXV, p. 130; Bd. XXVI, p. 440 (1882); Bd. XXIV, p. 257 (1881); Pflüg. Arch., Bd. XXI, p. 81 (1880); Bd. XVI, p. 301 (1877). — 6) HOFMEISTER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XVI, p. 185 (1892). — 7) MICHEL, Verh. Würzburg. ph.-med. Ges., Bd. XXIX, p. 117 (1895). Die Analyse des Kürbiseiweiß stammt von GRÜBLER. Journ. prakt. Chem., Bd. XXIII, p. 97 (1881).

	C	H	N	S	O	Asche %
Maisalbumin	53,06	6,79	15,41	1,48	23,26	—
Haferproteid	52,45	6,92	16,63	0,81	23,19	—
koagul. Weizenalbumin	53,02	6,84	16,80	1,28	22,06	—
Weizengliadin	52,72	6,86	17,66	1,14	21,62	—
koagul. Weizenproteose	51,86	6,82	17,32	24,00		
Roggenleukosin	52,97	6,79	16,66	1,35	22,23	—
Gerstenleukosin	52,81	6,78	16,62	1,47	22,32	—
Hordein	54,29	6,80	17,21	0,83	20,87	—
Bynedestin	52,86	6,83	16,17	1,14	23,0	—
Malzleukosin	52,93	6,80	16,70	1,37	22,30	—
Malzproteose	49,85	6,67	16,00	27,48		
	50,63	6,67	16,69	26,01		
Bynin	55,03	6,67	16,26	0,84	21,20	—
Phaselin	52,58	6,84	16,48	0,56	23,54	—
Erbsenlegumin	52,20	7,03	17,90	0,39	22,48	—
Tuberin	53,61	6,85	16,24	1,25	22,05	—
Linumproteose	49,98	6,95	18,78	24,29		
Ovalbumin	53,36 53,21	7,31 7,21	14,92 15,06 14,99 15,02	1,01 1,18	— —	
Serumalbumin	53,08	7,10	15,93	1,90	21,99	—

Die Versuche, die in den Analysen aufgefundenen Abweichungen im C-, N- und S-Gehalte zur Gruppierung der Proteinsubstanzen in Beziehung zu bringen, haben bisher zu keinem einwandfreien Ergebnisse geführt [1]).

Der Aschengehalt, welchen auch die reinsten Eiweißpräparate stets aufwiesen, ist hinsichtlich seiner Bedeutung nicht geklärt, und es ist nicht entschieden, inwiefern die gefundenen Aschenstoffe konstitutionelle Bestandteile darstellen können oder inwieweit es sich um Beimengungen handelt. Bei dem enormen Molekulargewichte der Eiweißstoffe würde nur sehr wenig von dem Aschenbestandteil zur Herstellung von Verbindungen erforderlich sein [2]).

Molekulargewicht. An Versuchen, die „Größe des Eiweißmoleküls" und das Molekulargewicht verschiedener Eiweißstoffe zu ermitteln, haben sich zahlreiche Forscher beteiligt [3]). Wie bei anderen Kolloiden, so versagen auch hier die kryoskopischen und ebullioskopischen Methoden ganz, oder bieten nur geringe Sicherheit. SABANJEW und ALEXANDROW [4]) berechneten aus der Gefrierpunktdepression für Ovalbu-

1) Vgl. hierzu SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Path., Bd. XXXIX, p. 1 (1897); COHNHEIM, Chemie d. Eiweißk., p. 18 (1900). — 2) SALKOWSKI, Zeitschr. Biolog., Bd. XXXVII, p. 401 (1899). — 3) Zusammenstellung bei FR. N. SCHULZ, Die Größe des Eiweißmoleküls, 1903. Sonstige Literatur HARNACK, Zeitschr. physiol. Chemie, Bd. V, p. 198 (1881); VAUBEL, Chemik.-Ztg., Bd. XXIII, p. 82 (1899); Journ. prakt. Chem., Bd. LX, p. 55 (1899); GRÜBLER, l. c.; PAAL, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 956 (1898); SJÖQVIST, Skand. Arch. Physiol., Bd. V, p. 277 (1895); STARLING, Journ. of Physiol., Vol. XXIV, p. 257 (1899). Es fehlen selbst Spekulationen über die Dimensionen der Eiweißmolekel nicht: H. DEVAUX, Soc. Scienc. phys. et nat. Bordeaux, 19. Nov. 1903. — 4) A. SABANAJEW u. ALEXANDROW, Maly Jahresbericht, Bd. XXI, p. 11 (1891).

min das Molekulargewicht 14270. HOFMEISTER[1]) hatte für das Ovalbumin das Molekulargewicht 5378 angenommen. Es wurden auch die Verhältnisse des Schwefelgehaltes, des Phosphorgehaltes (beim Kasein), der Jodsubstitution zur Schätzung des Molekulargewichtes herangezogen. Die älteren Autoren[2]) gaben meist kleinere Molekulargewichte an. SCHULZ[3]) schreibt dem Serumalbumin das Molekulargewicht 5100 zu, dem Oxyhämoglobin 14800, dem Kasein mindestens 4000. Für Albumosen und Peptone haben sich in allen Fällen viel kleinere Werte herausgestellt.

Verbrennungswärme. Zahlen für die Verbrennungswärme von Eiweißsubstanzen haben sowohl BERTHELOT und ANDRÉ[4]), als STOHMANN und LANGBEIN[5]) ermittelt. Nachstehende Tabelle führt die Werte in Kalorien pro 1 g verbrannter Substanz an.

Pflanzenfibrin	5942	Serumalbumin	5918
Pferdehämoglobin	5915	Kürbisedestin	5672
Syntonin	5908	Pepton	5299
Hämoglobin	5885	„	4876
Kasein	5858	Vitellin	5745
Legumin	5793	Paraglobulin	5634
Ovalbumin	5690	Blutfibrin	5508

Salzartige Eiweißverbindungen. Sowohl mit Säuren als auch mit Basen können sich Eiweißstoffe zu salzartigen Verbindungen vereinigen. Es gibt sowohl Eiweißsubstanzen, welche entschieden basischen Charakter haben, wie die durch Ammoniak fällbaren Histone, als auch Eiweißstoffe von Säurecharakter. Schwachen Säuren ähnlich verhalten sich Globuline, stärker saure Eigenschaften zeigen die Nukleoalbumine, welche Lackmus röten und CO_2 austreiben, ferner die Mucine. Andere Eiweißstoffe, wie die typischen Albumine, sind in ihrem Verhalten amphoter und geben sowohl Säure- als Alkaliverbindungen. In der Natur sind Eiweißsalze wahrscheinlich sehr verbreitet und besitzen für den Organismus große Bedeutung. Die Phytovitelline, welche das Reserveeiweiß der Samen bilden, finden sich als Ca- oder Mg-Salze. Scharf zu trennen sind von den Eiweißsalzen die ersten Abbauprodukte der hydrolytischen Eiweißspaltung durch Säuren und Basen (Acidalbumine resp. Alkalialbuminate), mit den früher manche Verwechslung unterlaufen ist.

Während die freien Eiweißstoffe so wenig elektrisches Leitungsvermögen zeigen, daß sie als Nichtleiter angesehen werden können, sind die Eiweißsalze entschiedene Elektrolyte, wie die Arbeiten von SJÖQVIST, LIEBERMANN und BUGARSZKY und anderen Forschern gezeigt haben. Ovalbumin ist in seinen Säureverbindungen nach SJÖQVIST eine etwa zweimal schwächere Base als Glykokoll und salzsaures Eiweiß ist bei 0,05 norm. HCl zu etwa 20 Proz. elektrolytisch dissoziiert. Kasein verhält sich nach SACKUR als mindestens 4-basische Säure. OSBORNE[6]) nimmt für das Edestin zwei Reihen von Chlorhydraten an; auch als Säure verhält sich das Edestin 2-basisch. Die gegen Phenolphthalein

1) HOFMEISTER, Zeitschr. physiolog. Chemie, Bd. XXIV, p. 159 (1897). — 2) DRECHSEL, Journ. prakt. Chemie, Bd. XIX, p. 331 (1879), gab für die Magnesia-Edestinverbindung 2817 als Molekulargewicht an. — 3) S. Anm. 3, p. 11. — 4) BERTHELOT u. ANDRÉ, Ann. chim. phys. (6), Tome XXII, p. 5, 25 (1891). — 5) F. STOHMANN u. LANGBEIN, Journ. prakt. Chem., Bd. XLIV, p. 336 (1891); ferner B. DANILEWSKY, Pflüg. Arch., Bd. XXXVI, p. 237 (1885). — 6) OSBORNE, Journ. Americ. chem. soc., Tome XXI, p. 486 (1899); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIII, p. 240 (1901).

neutral reagierenden Eiweißsalzlösungen sind infolge hydrolytischer Spaltung Lackmus-bläuend[1]). Die Säurekapazität und Basenkapazität von Eiweißstoffen wurde von mehreren Forschern gemessen, so von Spiro und Pemsel[2]), Cohnheim[3]), Erb[4]), L. v. Rhorer[5]). Nach den Erfahrungen von Spiro und Pemsel findet vollständige Absättigung mit Säure noch nicht bei Zusatz der eben hinreichenden Säuremenge zur Eiweißlösung statt, sondern erst bei Vorhandensein eines gewissen Säureüberschusses. Eine fernere Abweichung vom gewöhnlichen Prozesse der Salzbildung liegt darin, daß die Säurekapazität (für kristallisiertes Serumalbumin pro 1 g 112,3—114,5 mg NaOH) und die Basenkapazität (32,2 mg NaOH) Säuren und Basen entsprechen, welche bedeutend stärker elektrolytisch dissoziiert sind als Eiweißsalzlösungen. Cohnheim und Krieger[6]) nahmen zur Erklärung dieser Verhältnisse an, daß die neutralen Eiweißstoffe nicht ionisiert sind, wohl aber in dissoziierte Stoffe übergehen, wenn sie mit H- oder OH-Ionen in Berührung kommen, und verglichen sie den Pseudosäuren und Pseudobasen von Hantzsch[7]). Beispiele für Pseudosäuren sind Nitromethankörper, welche selbst Nichtleiter darstellen, jedoch mit Alkalien behandelt, in Elektrolyte von saurem Charakter, Isonitrokörper, übergehen.

Es ist jedoch aus verschiedenen Gründen besser, mit Bredig[8]) und Winkelblech[9]) die Eiweißstoffe als amphotere Elektrolyte analog den Aminosäuren aufzufassen, die sich starken Basen gegenüber wie schwache Säuren verhalten und Anionen bilden, während sie mit starken Säuren zusammengebracht als Basen Kationen formieren.

Schließlich sei hier auch der bekannten Fällung von Eiweißlösungen durch Schwermetallsalze gedacht, welche man meist als Bildung unlöslicher Salze beschreibt, deren Theorie aber noch nicht geklärt ist. Galeotti[10]) betrachtet die Schwermetall-Eiweißniederschläge nicht als salzartige Verbindungen, sondern als „lockere Bindungen" nach veränderlichen Verhältnissen, ohne sich über die Natur dieser Bindung genauer zu äußern. Viele hierher zählende Reaktionen haben praktische Bedeutung, so die Fällungen mit Eisenchlorid und mit Eisenacetat, mit Bleiacetat, mit Kupfersulfat; die Fällung mit $Cu(OH)_2$ wird zur quantitativen Eiweißbestimmung nach Stutzer benützt; $HgCl_2$ fällt alle Eiweißstoffe, auch Pepton; Zinkacetat u. a.

§ 4.
Aufbau des Eiweißmoleküls; Eiweißhydrolyse und die Endprodukte derselben[11]).

Die Elementaranalyse, das Studium der physikalischen Eigenschaften, sowie des reaktionellen Verhaltens haben bei der Untersuchung

1) Vgl. H. Friedenthal, Zeitschr. f. allgem. Physiol., Bd. I, p. 56 (1902). — 2) Spiro u. Pemsel, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVI, p. 233 (1898). — 3) Cohnheim, Zeitschr. Biolog., Bd. XXXIII, p. 489 (1896). — 4) W. Erb, Zeitschrift Biolog., Bd. XLI, p. 309 (1901). — 5) L. v. Rhorer, Pflüg. Arch., Bd. XC, p. 368 (1902); Osborne, Amer. Journ. Phys., Vol. V, p. 180 (1901). — 6) Cohnheim u. Krieger, Zeitschr. Biolog., Bd. XL, p. 95 (1900). — 7) Hantzsch, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 575 (1899). — 8) Bredig, Zeitschr. Elektrochem., Bd. VI, p. 33 (1899). — 9) Winkelblech, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XXXVI, p. 546 (1901). Verwandte Vorstellungen auch bei Spiro und Pemsel, l. c. — 10) G. Galeotti, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XL, p. 492 (1903). — 11) Hierzu vor allem anderen die lehrreiche Übersicht von F. Hofmeister, Ergebnisse der Physiol., 1. Jahrg., Bd. I, p. 764 (1902).

der vielen im Pflanzen- und Tierreiche vorkommenden Eiweißstoffe kaum über die Unterscheidung einzelner mehr minder gut charakterisierter Gruppen hinausgeführt. Eine nähere Einsicht kam erst von den Versuchen, die Konstitution der Eiweißsubstanzen aufzuklären.

Wie bei allen Konstitutionsforschungen, so spielt auch hier der planmäßige Abbau eine bedeutsame Rolle. Man bediente sich hierbei der Einwirkung von Enzymen, Säuren und Alkalien in verschiedenen Konzentrationen, von erhöhtem Drucke, der Anwendung der Kalischmelze, oxydierender Mittel usw. Unter allen Methoden hat der fermentative Abbau, sowie die methodisch gut durchgebildete Hydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren die besten und konstantesten Resultate geliefert und es spielen diese Methoden gegenwärtig die allerbedeutsamste Rolle in der Eiweißchemie. Besonders die Endprodukte nach vollständiger Hydrolysierung hat man auf diese Weise sicherzustellen getrachtet, und wie die Erfahrungen der jüngsten Zeit lehrten, ist hier von vervollkommneten Methoden noch vieles Neue zu erwarten. Intermediäre Produkte, vor allem die noch Eiweißnatur besitzenden Spaltungsstoffe, sind am besten mit Hilfe enzymatischer Spaltung (Magenpepsin) zu erreichen. Die bekannten Stufen des Eiweißabbaues sind die Albumosen oder Proteosen, die Peptone und die Aminosäuren. Erst in neuester Zeit ist es E. FISCHER mit Sicherheit gelungen, in den „Polypeptiden" Zwischenprodukte zwischen Peptonen und Aminosäuren zu fassen, deren nähere Kenntnis von höchster Bedeutung für die Eiweißchemie sein wird.

Ein ideales Ziel der Eiweißchemie ist es, das Gemenge der hydrolytischen Spaltungsprodukte so quantitativ zu analysieren, daß man den gesamten Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel in den Spaltungsprodukten wiederfindet. Man wird jedoch dieses Ziel kaum je völlig erreichen können, da sich sekundäre Reaktionen (z. B. die Schwarzfärbung des Reaktionsgemisches durch „Melanoidinbildung", CO_2-Abspaltung u. a.) anschließen. Derzeit gelang es mit Hilfe der besten zur Verfügung stehenden Methoden auch E. FISCHER selbst nicht mehr als höchstens 50 Proz. der in den Spaltungsprodukten vorhandenen Aminosäuren als analysenreine Präparate voneinander zu sondern.

Unter diesen Verhältnissen ist es von größtem Werte, auf kurzem sicheren Wege einen annähernden Aufschluß über die Konstitution der Eiweißsubstanzen zu erhalten, wenn derselbe auch nicht so weit geht, die einzelnen Kohlenstoffkerne quantitativ zu bestimmen. Eine Handhabe bietet hierzu die auf Grund von Anregungen seitens NASSE und E. SCHULZE durch HAUSMANN [1]) in HOFMEISTERS Laboratorium ausgearbeitete Methode, die in verschiedener Form im Eiweißmolekül gegebenen Stickstoffbindungen quantitativ zu bestimmen. Dieser Weg hat sich, wie die nachprüfenden Arbeiten von OSBORNE [2]) und anderen Forschern gezeigt haben, als durchaus brauchbar erwiesen. Die genial ersonnene Methode von KJELDAHL [3]), deren Genauigkeit in letzter Zeit von KUTSCHER [4]) wohl mit Unrecht angezweifelt worden ist, erlaubt es,

1) W. HAUSMANN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVII, p. 95 (1899); Bd. XXIX, p. 136 (1900); auch FRIEDMANN, ibid. Bd. XXIX, p. 51 (1899). — 2) OSBORNE u. HARRIS, Journ. Americ. Soc., Vol. XXV, p. 323 (1902); Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XLIII, p. 286 (1904); C. H. ROTHERA, Hofmeist. Beitr., Bd. V, p. 442. — 3) In der Modifikation von WILFARTH, Chem. Centr. 1885, p. 17 und NEUBERG (Hofmeist. Beitr., Bd. II, p. 214 [1902]). — 4) KUTSCHER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIX, p. 12 (1903). Hingegen: C. BEGER, FINGERLING u. MORGEN, ibid., p. 329; SCHÖNDORFF, Pflüg. Arch., Bd. XCVIII, p. 130. (1903): R. B. GIBSON, Journ. Amer. Chem. Soc., Vol. XXVI, p. 105 (1904); S. P. SÖRENSEN u. C. PEDERSEN,

den Gesamt-N des Eiweiß zu bestimmen. Der Eiweiß-N kann daher nur als Amid- oder Imid-N vorliegen. Ein Teil des Eiweiß-N ist nun leicht durch Säureeinwirkung als Ammoniak abspaltbar und kann nach Uebersättigen des Hydratationsgemisches mit Magnesia direkt als NH_3 quantitativ bestimmt werden: „Amid-N“ oder „leicht abspaltbarer N“. Ein weiterer Anteil der im Destillationsrückstande verbleibenden Stickstoffverbindungen wird durch Phosphorwolframsäure niedergeschlagen: dies ist der Stickstoff der meisten Diaminosäuren, des Histidin und vielleicht anderer noch nicht dargestellter Substanzen; er wird als „basischer N“, „Diamino-N“ bezeichnet. Im Filtrate vom Phosphorwolframsäureniederschlag verbleiben vor allem die einfachen Aminosäuren, deren N-Gehalt als „Monamino-N“ nach KJELDAHL bestimmt wird. Doch dürfen wir nach den jüngsten Mitteilungen von SKRAUP [1]) nicht mehr daran denken, daß alle Diaminosäuren durch Phosphorwolframsäure aus dem Hydratationsgemisch ausgefällt werden, und daß die Fällungsmethode mit Phosphorwolframsäure eine genaue Scheidung zwischen Di- und Monaminosäuren gibt. Ein gewisser Anteil hochzusammengesetzter Diaminosäuren, welche SKRAUP vorerst bei der Kaseinhydrolyse sicherstellte, blieb im Filtrate vom Phosphorwolframsäureniederschlag. Wir besitzen derzeit bereits eine ganze Reihe von Eiweißanalysen, die sich auf quantitative Ermittlung der drei N-Anteile Erstrecken (HAUSMANN, GÜMBEL [2]), OSBORNE, SCHULZE, ROTHERA u. a.) und welche den hohen Wert dieser Methode illustrieren.

Eine Auswahl dieser Resultate bei verschiedenen pflanzlichen und tierischen Eiweißstoffen bietet folgende Übersicht.

	Amid-N	Monamino-N	Diamino-N	
	in Proz. des Gesamt-N			
Coniferensamenprotein	10,3	56,9	32,8	E. SCHULZE
Mais-Zein	21,1			HENDERSON
Hanfedestin	10,25	54,99	38,15	HAUSMANN
Kasein	13,37	75,98	11,71	HAUSMANN
Ovalbumin, kryst.	8,53	67.8	21,33	HAUSMANN
Histon	—	38,4	40,5	KOSSEL
Leim	1,61	62,56	35,83	HAUSMANN
Heteroalbumose aus Witte-pepton	6,45	57,40	38,93	PICK
Protalbumose aus Witte-pepton	7,14	68,17	25,42	PICK

OSBORNE gab folgende Werte an in Proz. der Eiweißtrockensubstanz:

	Amid-N	Monamino-N	Diamino-N	Gesamt-N
Globulin aus Weizen	1,42	9,82	6,83	18,39
Edestin aus Hanf	1,88	10,78	5,91	18,64
Globulin aus Gossypium	1,92	11,01	5,71	18,64
Conglutin aus Lupine	2,65	10,30	5,13	18,21
Zein aus Mais	2,97	12,51	0,49	16,13
Kasein aus Kuhmilch	1,61	10,31	3,49	15,62

Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIX, p. 513, 1903. Die Technik der Kjeldahlmethode ist von allen Handbüchern der analytischen Chemie gegeben. Für pflanzenchemische Bedürfnisse vgl. u. a. BÖMER, Chem.-Ztg., Bd. XIX, p. 166 (1895). Über die Technik der N-Bestimmung nach DUMAS vgl. RITTHAUSEN, Pflüg. Arch., Bd. XVI. p. 293; Bd. XVIII, p. 236 (1878).

1) ZD. SKRAUP, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 274 (1904). — 2) TH. GÜMBEL, Hofmeisters Beitr., Bd. V, p. 297 (1904). Ferner auch PICK, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVIII, p. 219 (1899).

	Amid-N	Monamino-N	Diamino-N	Gesamt-N
Excelsin aus Paranuß	1,48	10,97	5,76	18,30
Legumin	1,69	10,92	5,18	17,97
Leukosin aus Weizen	1,16	11,83	3,50	16,93
Glutenin aus Weizengluten	3,30	11,95	2,05	17,49
Gliadinin	4,20	12,41	0,98	17,66

Trotz mancher methodischer Schwierigkeiten (insbesondere die Aufschließung des Phosphorwolframsäureniederschlages erheischt Umsicht) ist es schon heute möglich, gut übereinstimmende Resultate zu erzielen, auf Grund deren man manche interessante Verschiedenheiten zwischen sonst ähnlichen Eiweißstoffen aufgefunden hat. So zeigen in OSBORNES Analysen die sonst sehr ähnlichen Reserveproteide aus Samen unzweideutig verschieden hohen Gehalt an Diamino-N. Andererseits ergeben sich neue charakteristische Momente für einzelne Eiweißgruppen, z. B. der hohe Gehalt an Amid-N für die alkohollöslichen Samenproteide. Auch zur Beurteilung des Nährwertes einzelner Eiweißstoffe ergeben sich Anhaltspunkte[1]). Nicht unerwähnt mögen die interessanten Versuche von PICK bleiben, die N-Analyse zur Charakteristik der Albumosen zu verwenden.

Da 80—90 Proz. des Kohlenstoffes im Eiweiß nach KOSSEL[2]) als N-haltige Verbindungen vorliegen dürften, kann die erwähnte Methode tatsächlich auf kurzem Wege einen wichtigen Aufschluß über die Struktur einzelner Eiweißstoffe verschaffen.

Von allen Wegen, die Eiweißstoffe aufzuspalten, ist die Hydrolyse mit Salzsäure gegenwärtig der bevorzugteste. KOSSEL empfahl Schwefelsäure anzuwenden, doch wird die Salzsäure, um das von E. FISCHER[3]) ersonnene ingeniöse Trennungsverfahren auf die Aminosäuren anwenden zu können, alle anderen Agentien verdrängen. Die verschiedenen Hydratations- und Aufschließungsmethoden führen häufig zu denselben Endprodukten, so daß man berechtigt ist, in der Konstitution des Eiweiß die entsprechenden Gruppen anzunehmen. Zum Teil erscheint dieselbe Stammgruppe in leicht verständlicher Weise unter verschiedenen Formen wieder; es fehlt aber auch nicht an Fällen, wo vereinzelt stehende Resultate, die schwierig zu erklären sind, erzielt werden. Die Säurehydrolyse führt nun, wie viele Erfahrungen gelehrt haben, zu relativ klaren und einfachen Ergebnissen, und deshalb ist es hier angezeigt, die Übersicht über die hauptsächlichen Spaltungsprodukte an der Hand dieser Methode zu liefern, und zwar in den drei durch die HAUSMANNsche Trennung erhaltenen Gruppen. An diese Darlegungen werden die Ergebnisse anderer Abbaumethoden unschwer angeschlossen werden können.

A. Stoffe, welche bei der Säurehydrolyse des Eiweiß Ammoniakstickstoff liefern.

Wie aus den oben mitgeteilten Zahlen hervorgeht, wird nur ein relativ kleiner Teil des Eiweiß-N beim Kochen mit Säuren als NH_3 abgespalten[4]). Dieser Stickstoff kann im Eiweiß als NH_3 direkt oder als

1) Vgl. BLUM, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXX, p. 40 (1900). — 2) Vgl. F. MÜLLER u. SEEMANN, Deutsch. med. Wochenschr., 1899, p. 209. — 3) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 433 (1901); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIII, p. 153 (1901). — 4) Zur Methode vgl. auch F. MÜLLER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVIII, p. 286 (1902). Sodann WINKLER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. LXI, p. 290 (1902); ROTHERA, l. c., über Anwendung der Vakuumdestillation, welche etwas abweichende Zahlen liefert.

leicht verseifbarer Säureamid-N, wie im Asparagin und Glutamin in der Form $R \cdot C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH_2}{\diagdown\diagdown O}$ [eventuell der tautomeren Form $R \cdot C \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup\diagup NH}{\diagdown OH}$ [1]) vorliegen, oder als Imid-N, eventuell als Nitril-N (beide werden beim Kochen mit Säure zu NH_4-Salzen verseift)]; auch kommen schließlich Alkylamine als NH_3-Stickstoff liefernd in Betracht. Von allen Eventualitäten ist nur die Präexistenz von Säureamidgruppen wahrscheinlich, weil bei fermentativer Eiweißspaltung Asparagin und Glutamin erhalten werden.

Schon NASSE [2]) fand, daß die bei Säurehydrolyse entwickelte NH_3-Menge bei den einzelnen Eiweißstoffen differiert; bei Barythydratspaltung fand NASSE erheblich mehr Ammoniak gebildet. Auch bei tryptischer Eiweißverdauung wird NH_3 abgespalten, doch nach DZIERZGOWSKI und SALASKIN [3]) erheblich weniger, als bei der Säurehydrolyse. Das bei der Eiweißfäulnis auftretende Ammoniak ist wohl nur teilweise durch das Bakterientrypsin entbunden. Das bei Fäulnis aufgefundene Methyl-, Dimethyl- und Trimethylamin ist hinsichtlich seiner Entstehung noch nicht geklärt [4]). Trimethylamin dürfte wohl dem Cholin resp. Lecithin der Gewebe, und nicht den Eiweißstoffen entstammen.

B. Stoffe, welche bei der Säurehydrolyse des Eiweiß „Monamino N“ liefern.

Nach den übereinstimmenden Erfahrungen vieler Untersucher ist bei weitem der größte Teil (über 90 Proz.) des Stickstoffes aller Eiweißsubstanzen nicht durch Säure in Ammoniak überzuführen, und hiervon bleibt nach Fällung des Hydratationsgemisches mit Phosphorwolframsäure wiederum der größte Teil ungefällt im Filtrate. Dieser festgebundene Monamino N wird bei der Hydrolyse in Form einer großen Reihe von Aminosäuren erhalten. Im Eiweiß kann jedoch der Monamino N nicht in Form von NH_2-Gruppen vorliegen, da durch HNO_2 nur ein sehr geringer Teil des Stickstoffes abgespalten wird. Weil aber hierbei Nitrosamine auftreten [PAAL [5])], muß man annehmen, daß NH-Gruppen vorgebildet sind. Die Bedeutung dieses Umstandes wird weiter unten zu würdigen sein.

Das bei der Säurehydrolyse restierende Aminosäurengemisch ist sehr komplizierter Natur, und es waren seit langer Zeit viele Forscher, in erster Linie E. SCHULZE und KOSSEL mit ihren Schülern damit beschäftigt, die einzelnen Substanzen rein und quantitativ daraus abzuscheiden. In neuester Zeit hat E. FISCHER [6]) durch sein Verfahren die Aminosäuren in ihre salzsauren Äthylester überzuführen und diese durch

---

1) Über die interessante Tautomerie der Säureamide als Imidohydrine: ESCHWEILER, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 998 (1897); HANTZSCH u. VOEGELEN, ibid., Bd. XXXIV, p. 3142 (1901). — 2) NASSE, Pflüg. Arch., Bd. VI, p. 589 (1872); Bd. VII, p. 139 (1872); Bd. VIII, p. 381 (1874). Vgl. E. SCHULZE, Ergebn. d. Physiol. I, Bd. I, p. 61 (1902). — 3) DZIERZGOWSKI u. SALASKIN, Centr. f. Physiol., 1901, p. 249. Frühere Lit.: HIRSCHLER, Ztschr. phys. Chem., Bd. X, p. 302 (1886); STADELMANN, Zeitschr. Biol., Bd. XXIV, p. 261 (1888); KUTSCHER, Endprodukte d. Trypsinverdauung, 1899. — 4) Methylamin; MÖRNER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 514 (1897). — 5) PAAL, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 1235 (1892). — 6) E. FISCHER, Sitz.-Ber. Berlin. Akad., 1900, p. 1062. Bisher wurden zur Trennung meist Metallsalze angewendet; vgl. die zahlreichen Arbeiten von E. SCHULZE. Nickelsalze wurden verwendet von ORLOFF (Pharm. Ztg. Rußland, Bd. XXXVI, p. 285, 301 [1895]). Silbersalze von KUTSCHER, Sitz.-Ber. Berlin. Akad., Bd. XXVI, p. 588 (1902). Über Cu- und Ni-Salze von Aminosäuren: G. BRUNI u. C. FORNARA, Atti Accad. Linc. (5), Tome XIII, p. 26 (1904).

fraktionierte Destillation bei vermindertem Drucke zu trennen, einen gewaltigen methodischen Fortschritt erzielt, und es wurde durch dieses wertvolle Verfahren die Zahl der Hydratationsprodukte bereits um einige wichtige Stoffe vermehrt. Von besonderer Brauchbarkeit erwiesen sich ferner in den Händen FISCHERS[1]) die β-Naphthalinsulfoderivate der Aminosäuren zur Charakteristik der einzelnen Substanzen.

Die Aminosäuren, deren Eigenschaften teils auf das Nebeneinanderbestehen einer freien COOH- und einer NH_2-Gruppe hindeuten, teils auf eine betainartige Konstitution [z. B. Glykokoll $\begin{matrix} CH_2NH_3 \\ | \quad\;\; | \\ COO \end{matrix}$][2]) sind nur sehr geringfügig elektrolytisch dissoziiert in ihren Lösungen und gehören zu den amphoteren Elektrolyten BREDIGS. Bei der Eiweißhydrolyse erhält man in der Regel optisch aktive Aminosäuren, während die synthetisch hergestellten Vertreter derselben razemisch sind. FISCHER[3]) konnte mit Hilfe der Überführung in Benzoylester und deren Brucinsalze aus den künstlichen razemischen Präparaten die beiden optisch aktiven Modifikationen der meisten bekannten Aminosäuren zugänglich machen. Von großer Bedeutung für die Eiweißchemie ist die von FISCHER[4]) einem eingehenden Studium unterworfene Fähigkeit der Aminosäuren ringförmige Anhydride zu bilden, z. B. gibt Glykokoll das „Glycylglycin"

$$\begin{matrix} NHCH_2{-}CO \\ | \qquad\quad | \\ CO{-}CH_2HN. \end{matrix}$$

Von einzelnen Aminosäuren kennt man bisher folgende als Eiweißhydratationsprodukte:

1. Das Glykokoll, zuerst 1820 von BRACONNOT[5]) bei der Säurehydrolyse des Leims entdeckt, wurde als Aminoessigsäure 1848 von LAURENT[6]) erkannt.

Als Spaltungsprodukt der von LIEBIG[7]) 1829 dargestellten Hippursäure konstatierte es zuerst DESSAIGNES[8]), wodurch die Konstitution der Hippursäure als Benzoylaminoessigsäure aufgeklärt wurde. Durch Benzoylierung ist Hippursäure aus Glykokoll leicht zu erhalten [BAUM[9])]. Man hat die Überführung in Hippursäure zur quantitativen Glykokollbestimmung benützt [FISCHER[10]), GONNERMANN]; E. FISCHER[11]) hat auch durch Kristallisieren des salzsauren Glykokolläthylates befriedigende Bestimmungen erzielt. Glykokoll wird bei den verschiedensten Eiweiß-

---

1) E. FISCHER u. BERGELL, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 3779 (1902). Über die 4-Nitrotoluol-, 2-Sulfosäurederivate der Aminosäuren, gleichfalls gut kristallisierende, schwerlösliche Substanzen, vgl. M. SIEGFRIED, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIII, p. 68. — 2) Vgl. hierzu SAKURAI, Chem. News, Vol. LXIX, p. 237 (1894); Vol. LXXIII, p. 106 (1895); WALKER, ibid., p. 238. — 3) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 2451 (1899); Bd. XXXII, p. 3638; Bd. XXXIII, p. 2370, 2383 (1900). — 4) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 2868 (1901); Bd. XXXV, p. 1095 (1902). Dort auch die frühere einschlägige Literatur. — 5) H. BRACONNOT, Annal. chim. phys. (2), Tome XIII, p. 113 (1820). — 6) A. LAURENT, Annal. chim. phys. (3), Tome XXIII, p. 110 (1848). — 7) LIEBIG, Pogg. Ann., Bd. XVII, p. 389 (1829); Ann. chim. phys. (2), Tome XLIII, p. 188 (1830). — 8) DESSAIGNES, Ann. chim phys. (3), Tome XVII, p. 50 (1846). — 9) BAUM, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IX, p. 465 (1885); SPIRO, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVIII p. 174 (1899). Über Glykokoll ist bes. einzusehen GONNERMANN, Pflüg. Arch., Bd. LIX, p. 42 (1894). — 10) CH. S. FISCHER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIX, p. 164 (1894). — 11) E. FISCHER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXV, p. 229 (1902).

hydrolysen als Spaltungskörper erhalten, doch liefern manche Eiweißkörper, wie das Kasein der Kuhmilch nur Spuren. Gelatine gibt nach GONNERMANN gegen $8^1/_2$ Proz. Glykokoll. SPIRO konstatierte es als Zersetzungsprodukt der Heterofibrinose, fand es aber nicht bei Spaltung von Protalbumose. Angaben über die Glykokollausbeute bei der Hydrolyse verschiedener tierischer Eiweißkörper hat endlich DUBROWIN [1]) geliefert. Fine Synthese des Glykokoll aus Chloressigsäure und Ammoniumkarbonat rührt von NENCKI [2]) her.

2. Die α-Aminopropionsäure oder Alanin wurde sowohl bei der Säurehydrolyse als auch bei der Hydrolyse mit Barythydrat erhalten [Legumin: BLEUNARD [3])]. E. FISCHER [4]) wies die Abspaltung von Alanin, welche bis in die neueste Zeit bei der Säurehydrolyse noch nicht gelungen war, bei den verschiedensten Eiweißstoffen nach. Es handelt sich um das gewöhnliche d-Alanin, dessen Äthylesterchlorhydrat bei etwa 60° unter 10 mm Druck übergeht.

Weit verbreitet wurde schon früher gefunden das Phenylalanin, zuerst bei der Salzsäurehydrolyse des Kürbissamenproteids [SCHULZE [5])], später aus vielen pflanzlichen und tierischen Eiweißstoffen. Es handelt sich um die linksdrehende Modifikation, welche auch in Keimlingen gefunden wird. Der salzsaure Phenylalaninäthylester geht nach FISCHER [4]) unter 10 mm Druck bei 100 bis 130° über. Phenylalanin wird nach SCHULZE und WINTERSTEIN [6]) durch Phosphorwolframsäure gefällt.

Nach E. FISCHER wird Phenylalanin am besten nach Verseifung seines Äthylesters isoliert [7]).

Von der Phenyl-α-Aminopropionsäure leiten sich ab die bei der Eiweißfäulnis auftretende Phenylpropionsäure oder Hydrozimtsäure und Phenylessigsäure [SALKOWSKI [8])] sowie das Phenyläthylamin [NENCKI [9]), SPIRO [10])], vielleicht auch der von OSSIKOVSZKY [11]) bei der Fibrin-Pankreasverdauung gefundene Zimtaldehyd.

3. Das Paraoxyderivat des Phenylalanin oder Tyrosin, ist eines der wichtigsten und verbreitetsten Eiweißhydratationsprodukte, welches durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, Löslichkeit in ammoniakalischem Alkohol, die charakteristischen Farbenreaktionen und leicht kenntlichen Kristallformen in der Regel unschwierig nachgewiesen werden kann. Es wurde von LIEBIG [12]) 1846 aus Käse isoliert, von HINTERBERGER [13]) als Eiweißspaltungsprodukt nachgewiesen. Tyrosin wird aus Samenproteiden zu ungefähr 3 Proz. Ausbeute erhalten [14]). Kasein liefert über

---

1) DUBROWIN, Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 357. — 2) NENCKI, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 2827 (1883). — 3) A. BLEUNARD, Compt. rend., Bd. XC, p. 1080 (1880). Auch FLEURENT, ibid., Bd. CXXI, p. 216 (1895). — 4) E. FISCHER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVI, p. 271 (1902). — 5) E. SCHULZE u. BARBIERI, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1711 (1883); Bd. XIV, p. 1785 (1881); Zeit. physiol. Chem., Bd. VIII, p. 63 (1884); Bd. IX, 72 (1884). — 6) SCHULZE u. WINTERSTEIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXV, p. 210 (1902). — 7) Zum Nachweise von Phenylalanin vgl. auch DUCESCHI, Hofmeist. Beitr., Bd. I, p. 339 (1902); SPIRO, ibid., p. 347. — 8) E. u. H. SALKOWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 648 (1879); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IX, p. 491 (1885). — 9) NENCKI, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 1889. — 10) SPIRO, Hofmeist. Beitr., Bd. I, p. 347 (1902). — 11) J. OSSIKOVSZKY, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 327 (1880). — 12) LIEBIG, Annal., Bd. LVII, p. 127 (1846); Bd. LXII, p. 257 (1847). — 13) HINTERBERGER, Lieb. Annal., Bd. LXXI, p. 70 (1849). Lit. über Tyrosin: REACH, Virch. Arch., Bd. CLVIII, p. 288 (1899). — 14) Über Tyrosin aus pflanzlichen Proteiden: E. SCHULZE, BARBIERI, BOSSHARD, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VIII, p. 63 (1884); RITTHAUSEN, Eiweißkörper, p. 214; A. BLEUNARD, Compt. rend,, Tome XC, p. 1080; FLEURENT, ibid., Tome CXXI, p. 216 (1895).

4 Proz.[1]), Leim gar kein Tyrosin. Auch bei der Barytwasserhydrolyse, sowie bei der tryptischen Verdauung ergaben sich ähnliche Ausbeuten. Das Tyrosin, welches man bei der Salzsäure-Eiweißhydrolyse erhält, ist optisch aktiv, linksdrehend, das durch Baryt-Eiweißspaltung dargestellte Tyrosin jedoch inaktiv [SCHULZE und BOSSHARD[2])]. Ausgehend von der Synthese des Benzoyltyrosin durch ERLENMEYER und HALSEY[3]) stellte E. FISCHER[4]) daraus das razemische Tyrosin sowie beide optisch aktiven Modifikationen dar. Das in der bekannten Weise in garbenförmig gestellten feinen Nadeln kristallisierende Tyrosin schmilzt bei 235°. Es gibt eine schön rote MILLON'sche Reaktion und die von LASSAIGNE[5]) und MILLON[6]) bei Eiweiß festgestellte gleiche Reaktion rührt, wie NASSE[7]) nachgewieseu hat, von den Tyrosingruppen im Eiweißmolekül her. Mit einigen Tropfen H_2SO_4 erwärmt, und nach vorheriger Neutralisation mit $Ba(OH)_2$ mit $FeCl_3$ versetzt, färben sich Tyrosinlösungen violett [PIRIA[8])]. In schwefelsaurer Lösung gibt Tyrosin mit Acetaldehyd eine Rotfärbung [DENIGÈS[9])], mit Schwefelsäure und Formalin erwärmt eine schöne charakteristische Grünfärbung [MÖRNER[10])]. Mit Diazobenzolsulfosäure in alkalischer Lösung gibt Tyrosin (wie das später zu erwähnende Histidin (welches aber keine MILLONsche Probe liefert) Rotfärbung. Auch die „Xanthoproteinreaktion" verdanken die Eiweißsubstanzen den Tyrosingruppen[11]), indem es sich um Nitrierung handelt.

Aus Tyrosin entsteht bei fermentativer Eiweißspaltung durch CO_2-Abspaltung Oxyphenyläthylamin [EMERSON[12])]. Wie BAUMANN[13]), ferner SALKOWSKI[14]) nachgewiesen haben, hängt eine Reihe von Produkten der Eiweißfäulnis mit Tyrosin zusammen: durch NH_3-Abspaltung entsteht p-Oxyphenylpropionsäure (p-Hydrocumarsäure), ferner p-Oxyphenylessigsäure, p-Kresol und schließlich Phenol.

4. Das von CRAMER[15]) bei der Hydrolyse des Seidenleims entdeckte Serin, welches nach FISCHER und LEUCHS[16]) identisch ist mit α-Amino-

---

1) Hierzu DRECHSEL, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXIX, p. 425 (1889). R. COHN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 165 (1896); Bd. XXVI, p. 395 (1898); BIFFI, Virch. Arch., Bd. CLII, p. 130. Über Trennung vom Leucin: HABERMANN u. EHRENFELD, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVII, p. 18 (1902). — 2) SCHULZE u. BOSSHARD, Ber. chem Ges., Bd. XVII, p. 1610 (1884). — 3) E. ERLENMEYER jun. u. HALSAY, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 2981 (1897); Lieb. Annal., Bd. CCCVII, p. 138 (1899). Über Darstellung von Tyrosin aus Phenylalanin: ERLENMEYER u. LIPP, Ber. chem. Ges., 1882, p. 1544. — 4) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 3638 (1899). — 5) LASSAIGNE, Ann. chim. phys. (2), Tome XLV, p. 435 (1830), war der eigentliche Entdecker dieser Reaktion. — 6) E. MILLON, Compt. rend., Tome XXVIII, p. 40 (1849); Ann. chim. phys. (3). Tome XXIX, p. 507 (1850). — 7) O. NASSE, Sitz.-Ber., Halle, 31. März 1879; Pflüg. Arch., Bd. LXXXIII, p. 361 (1901). Die Reaktion ist eine „Nitrosoreaktion", welche allen einfach hydroxylierten Benzolderivaten eigen ist. Über des Wesen der MILLONschen Reaktion ferner W. VAUBEL, Zeitschr. angew. Chem., 1900, p. 1125. — 8) R. PIRIA, Lieb. Ann., Bd. LXXXII, p. 251 (1852). — 9) G. DENIGÈS, Compt. rend., Tome CXXX, p. 583 (1900). — 10) MÖRNER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVII, p. 86 (1902). — 11) Vgl. SALKOWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XII, p. 218 (1888); OBERMAYER, Centr. Physiol., Bd. VI, p. 300 (1892). — 12) EMERSON, Hofmeisters Beitr., Bd. I, p. 501 (1902); LANGSTEIN, ibid., p. 507. — 13) E. BAUMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1450 (1879); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. III, p. 149 (1879); Bd. I, p. 60 (1877); Bd. IV, p. 304 (1880); Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 685 (1877). — 14) SALKOWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 189, 2217 (1880); Bd. XII, p. 1438 (1879); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VII, p. 450 (1883); Bd. X, p. 150 (1886); Bd. II, p. 420 (1878). Ferner WEYL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. III, p. 312 (1879). Auch ZOJA, ibid., Bd. XXIII, p. 236 (1897). — 15) CRAMER, Journ. prakt. Chem., Bd. XCVI, p. 76. — 16) E. FISCHER u. LEUCHS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 3787; ERLENMEYER, ibid., p. 3769.

β-Oxypropionsäure ist von FISCHER[1]) auch bei der Hydrolyse von Horn erhalten worden, sowie aus Kasein und manchen anderen Eiweißstoffen. Wahrscheinlich gehört auch diese Oxyaminosäure zu den verbreiteten Eiweißhydratationsprodukten. Der Serinäthylester destilliert in der Fraktion 100—120° über[2]). Beim Erhitzen entwickelt Serin wie alle bisher geprüften Oxyaminosäuren Dämpfe, welche einen mit HCl getränkten Fichtenspan röten.

5. Aminovaleriansäure ist, nach den neuesten Befunden zu urteilen, ebenfalls ein sehr verbreiteter Bestandteil des Eiweißhydrolysengemisches. Von den 12 theoretisch möglichen Säuren[3]) ist bisher δ-Amino-n-Valeriansäure als Hydratationsprodukt angesehen worden[4]). E. FISCHER[1]) hält es jedoch für recht wahrscheinlich, daß die bei Kaseinhydrolyse (und in Keimlingen) beobachtete Säure die α-Amino-Isovaleriansäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\rangle CH \cdot CHNH_2 \cdot COOH$ ist. SCHÜTZENBERGER[5]) gab bereits für die Baryt-Eiweißhydrolyse Entstehung von Aminovaleriansäure an, und BLEUNARD[6]) gewann sie bei der Barythydrolyse von Legumin. Der schwierige Nachweis dieser Aminosäure ist durch FISCHERS Esterifizierungsmethode gleichfalls erleichtert. Die bei 55 bis 65° übergehende Fraktion enthält (bei Kaseinhydrolyse) Aminovaleriansäure als Hauptbestandteil[7]). — Nicht ausgeschlossen ist, daß auch Aminobuttersäure noch öfter in Eiweißhydrolysengemischen gefunden werden wird. FISCHER[8]) vermutet, daß sie bei Leimhydrolyse erhalten wird.

6. Das Leucin, nach SCHULZE und LIKIERNIK[9]) identisch mit der α-Amino-Isobutylessigsäure, ist die einzige bisher allgemein aus Eiweiß erhaltene Aminokapronsäure: $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\rangle CH \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$. Die n-$\alpha$-Aminokapronsäure ist nicht in der Natur nachgewiesen. Da jedoch F. EHRLICH[10]) aus den Melasseschlempen, ferner aus der Pankreasverdauung von Blutfibrin ein Isomeres des Leucin erhielt („Isoleucin"), so ist daran zu denken, daß doch noch andere Aminokapronsäuren als Eiweißkonstituenten eine Rolle spielen könnten. Die Benennung Leucin sollte aber auf die erstgenannte natürlich vorkommende Aminosäure eingeschränkt bleiben. Leucin ist durch alle hydrolytischen Spaltungen aus sämtlichen Eiweißstoffen in großer Menge zu erhalten und wohl das quantitativ bedeutendste Spaltungsprodukt. BRACONNOT und PROUST stellten es zuerst dar, LAURENT und GERHARDT[11]) zeigten, daß es ein Homologes des Glykokoll ist. RITTHAUSEN[12]) schätzt das aus Samen-

---

1) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 2660 (1902); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVI, p. 462 (1902); Bd. XLII, p. 543 (1904). — 2) Über Serinnachweis: FISCHER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIII, p. 177 (1901); Bd. XXXV, p. 221; Bd. XXXVI, p. 472 (1902). — 3) Vgl. M. SLIMMER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 400 (1902). — 4) SALKOWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1192 (1883); Bd. XXXI, p. 777 (1898). — 5) SCHÜTZENBERGER, Ann. chim. phys. (5), Tome XVI, p. 289. — 6) BLEUNARD, Compt. rend., Tome XC, p. 1080. — 7) Vgl. E. FISCHER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIII, p. 157 (1901). Aminovaleriansäure aus Edestin: E. ABDERHALDEN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XL, p. 249 (1903). — 8) FISCHER, ibid., Bd. XXXV, p. 70 (1902). — 9) SCHULZE u. LIKIERNIK, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 669; Bd. XXVI, p. 56 (1893); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XVII, p. 513 (1893). — 10) F. EHRLICH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1809 (1904). — 11) A. LAURENT u. CH. GERHARDT, Compt. rend., Tome XXVII, p. 256 (1848); Ann. chim. phys. (3), Tome XXIV, p. 321 (1848). — 12) RITTHAUSEN, l. c., p. 215.

proteiden zu erhaltende Leucin auf 5—12 Proz. des Eiweiß. SCHÜTZENBERGER[1]) fand bei der Barytspaltung 24—25 Proz. Leucin und COHN[2]) bei der Salzsäurehydrolyse des Kasein über 32 Proz. KÜHNE[3]) schätzte das bei der tryptischen Hydrolyse entstehende Leucin sogar auf 40 Proz. des Eiweiß. Das bei der Eiweiß-Säurehydrolyse entstehende Leucin ist nach FISCHER die l-Modifikation. Wässerige Lösungen sind linksdrehend; saure und alkalische Lösungen drehen jedoch nach rechts. Durch Alkalihydrolyse erhält man inaktives Leucin[4]); man kann auch die l-Modifikation durch Erhitzen mit Baryt inaktiv machen. Razemisches Leucin kann auf verschiedenem Wege synthetisch hergestellt werden[5]); daraus die optisch aktiven Modifikationen leicht zugänglich zu machen, ist erst FISCHER über das Benzoylleucin[6]) hinüber gelungen. Ganz reines Leucin mit dem Hydrolysengemische herzustellen, ist bisher äußerst schwierig gewesen und gelingt wohl am besten nach dem Veresterungsverfahren von E. FISCHER[7]). Vielleicht sind verschiedene Angaben über angebliche Mehrzahl der natürlich vorkommenden Leucine[8]) auf Beimengungen der Leucinpräparate zurückzuführen. Leucin fällt beim Erkalten der wässerigen Lösung in charakteristischen kugeligen Aggregaten aus; reines Leucin schmilzt nach FISCHER bei 293—295° corr; trocken erhitzt zerfällt es in CO_2 und das charakteristisch riechende Amylamin; seine Cu-Verbindung bildet schwerlösliche kugelige Nadelaggregate. Die Konstitution des von EHRLICH neuestens aufgefundenen δ-Isoleucin ist noch unbekannt. Isoleucinkupfer ist im Gegensatze zu Leucinkupfer sehr leicht in Methylalkohol löslich.

7. Das Leucinimid, welches eine Verkettung zweier Leucinkerne aufweist, ein „Disobutyl-Diacipiperazin" $(C_6H_{11}NO)_2$:

```
                  NH
          OC  `   CH - C4H9
           |      |
C4H9 — HC \     / CO
                  NH
```

ist ein theoretisch sehr interessantes Spaltungsprodukt von Eiweißstoffen, das bereits seit längerer Zeit aus der Säurehydrolyse bekannt ist[9]), und welches SALASKIN[10]) auch bei der fermentativen Eiweißspaltung erhielt. Nach FISCHER[11]) empfiehlt sich das Esterifizierungsverfahren auch für die Leucinimiddarstellung. Es ist jedoch noch nicht in allen Fällen völlig sicher, ob das Leucinimid nicht sekundär bei der Hydrolyse aus Leucin hervorgegangen ist.

---

1) SCHÜTZENBERGER, l. c.; FLEURENT, Compt. rend., Tome CXXI, p. 216 (1895). — 2) R. COHN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 166 (1896), Bd. XXVI, p. 395 (1898). — 3) KÜHNE, Virch. Arch., Bd. XXXIX, p. 130 (1867). — 4) E. SCHULZE u. BOSSHARD, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 1610 (1884); Zeitschr. phys. Chem., Bd. IX, p. 63 (1884). — 5) Vgl. SCHULZE u. LIKIERNIK, Zeitschr. phys. Chem., l. c.; ferner ERLENMEYER u. KUNLIN, Lieb. Ann., Bd. CCCXVI, p. 145 (1901); L. BOUVEAULT u. R. LOCQUIN, Bull. soc. chim. (3), Tome XXXI, p. 1180 (1904). — 6) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2372 (1900). — 7) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 446 (1901). — 8) Vgl. B. GMELIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XVIII, p. 21 (1893); COHN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 2727 (1894). — 9) Ältere Lit. bei RITTHAUSEN, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 2109 (1896); R. COHN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXIX, p. 283 (1900). — 10) SALASKIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXII, p. 592 (1901). — 11) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 448 (1901).

8. Die α-Pyrrolidinkarbonsäure ist erst von E. FISCHER[1]) als weit verbreitetes Eiweißspaltungsprodukt nachgewiesen worden; sie entsteht sowohl bei Säure- als auch bei Alkalihydrolysen. Diese Pyrrolidinkarbonsäure:

```
CH2—CH2
|     |
CH2   CH·COOH
  \  /
   NH2
```

wurde durch ihre Phenylisocyanatverbindung charakterisiert. Unbekannt ist, ob die Beziehungen zwischen Succinimid und Pyrrolidin[2]) eine Bedeutung für die Eiweißchemie besitzen. Nach FISCHER entstehen über 3 Proz. des Eiweißgewichtes an Pyrrolidinkarbonsäure bei Kasein-HCl-Hydrolyse.

9. Eine Oxypyrrolidin-α-Karbonsäure wurde von FISCHER[3]) bei der Hydrolyse von Leim und Kasein beobachtet; vielleicht ist auch diese Säure ein weit verbreitetes Spaltungsprodukt. Pyrrolidonkarbonsäure fand FISCHER[4]) bei der Hydrolyse von Horn sekundär aus Glutaminsäure entstanden. Zweifelhaft ist das Vorkommen von Pyridinderivaten unter den Eiweißhydratationsprodukten. Eine ältere Angabe von COHN[5]) hat sich nicht stichhaltig erwiesen, und neuere Angaben [SAMUELY, LANGSTEIN[6])] sind fragmentarisch geblieben.

10. Skatolaminoessigsäure, identisch mit dem lange gesuchten „Tryptophan" [7]), wurde erst vor kurzem durch HOPKINS und COLE[8]) aus dem tryptischen Verdauungsgemische verschiedener Eiweißstoffe isoliert:

```
        CH
HC //\ C_____C·CH3
  |    ||    |
HC \\ /C \  /C·CH<COOH
        CH  NH       NH2
```

Tryptophan wird, wie VINES[9]) zeigte, auch durch pflanzliche proteolytische Enzyme aus Eiweiß allgemein gebildet. Es gibt in angesäuerter Lösung mit Cl oder Br leicht einen rotvioletten Farbstoff („Tryptophanreaktion"); es ist identisch mit dem „Proteinchromogen" älterer Autoren (STADELMANN) und schon NENCKI[10]) dachte an einen Zusammenhang dieser Substanz mit Skatolaminoessigsäure. KLUG[11]) isolierte ein Oxydationsprodukt des Tryptophan, welches mit Chlorwasser die violettrote Reaktion gibt. Wie HOPKINS[12]) nachwies, beruht die

1) E. FISCHER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIII, p. 152, 412 (1901); Bd. XXXV, p. 227 (1902); Bd. XXXIX, p. 155 (1903), Bd. XL, p. 215 (1903). — 2) Vgl. LADENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. XX, p. 2215 (1887). — 3) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 2660 (1902); Zeitschr. physiol. Chem. Bd. XXXIX. p. 155 (1903). — 4) S. Anm. 1, p. 21. — 5) R. COHN, Ber. chem. Ges. Bd. XXIX, p. 1785 (1896). — 6) LANGSTEIN, Hofmeisters Beitr., Bd. I, p. 512 (1902); SAMUELY, ibid., Bd. II, p. 363 (1902). Vgl. auch BERNERT, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVI, p. 272 (1898). — 7) Bezeichnung von NEUMEISTER, Zt. Biolog. Bd. XXVI, p. 329, Anm. (1890). — 8) F. G. HOPKINS u. S. W. COLE, Journ. of Physiol., Vol. XXIX, p. 451 (1902); Vol. XXVII, p. 418 (1901); Vol. XXIX, p. 451 (1903). — 9) VINES, Annals of Bot., Vol. XVI, p. 1 (1902). — 10) NENCKI, Chem Centr., 1891, Bd. I, p. 589; Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 560 (1895). — 11) KLUG, Pflüg. Arch., Bd. LXXXVI, p. 194 (1901). — 12) HOPKINS u. COLE, Proc. Roy. Soc., Tome LXVIII, p. 21 (1901).

ADAMKIEWICZsche[1]) Eiweißprobe (rotviolette Färbung der eisessigsauren Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure) auf der entsprechenden Reaktion der Skatolaminoessigsäure und zeigt also den betreffenden Komplex im Eiweißmolekül an. Ferner wies HOPKINS nach, daß der Ausfall der Probe auf Beimengung von Glyoxylsäure in der käuflichen Essigsäure beruht, und daß daher die Probe rationell mit Glyoxylsäure oder mit einer mit Na-Amalgam behandelten, daher Glyoxylsäure enthaltenden Oxalsäurelösung angestellt wird. Auch die tiefblaue Färbung, welche trockenes, mit Alkohol und Äther gewaschenes Eiweiß beim Erhitzen mit rauchender HCl gibt (LIEBERMANNsche Reaktion), beruht nach COLE[2]) auf Wechselwirkung zwischen dem aus Eiweiß abgespaltenen Tryptophan und der als Verunreinigung im Äther anwesenden Glyoxylsäure. Auf Tryptophanabspaltung aus Eiweiß beruhen nach COLE außerdem die purpurrote Färbung von Eiweiß mit starker HCl und Rohrzucker (RASPAILs Probe) oder Furfurol, ferner die Reaktion nach REICHL: tiefblaue Färbung von Eiweiß beim Erhitzen mit starker HCl, einem Tropfen $FeCl_3$ und etwas Benzaldehyd. OSBORNE und HARRIS[3]) fanden bei der Prüfung einer großen Anzahl pflanzlicher Eiweißstoffe, daß die Intensität der Tryptophanreaktion sehr schwankt. Ob, wie zu vermuten, der Tryptophangehalt Verschiedenheiten zeigt, müssen erst verläßliche quantitative Methoden lehren.

Nach GNEZDA[4]) geben Albumin, Peptone und Gelatine mit schmelzender Oxalsäure ein rotes Sublimat, ähnlich wie Indol und Skatol selbst. Auch dieses Verhalten ist wohl auf die Tryptophangruppen im Eiweiß zurückzuführen.

Auf der Gegenwart des Kernes der Skatolaminoessigsäure im Eiweißmolekül beruht nun zweifellos die Bildung der Skatolkarbonsäure [SALKOWSKI[5])], sowie der Skatolessigsäure [NENCKI, SALKOWSKI[6])] bei der Eiweißfäulnis, sowie die Bildung von Indol und Skatol bei der Ätzkalischmelze und Fäulnis von Eiweißkörpern[7]). Die Indol bildenden Bakterien formieren, wie ERDMANN und WINTERNITZ[8]) zeigten, auch Tryptophan, und nach ELLINGER und GENTZEN[9]) darf das Tryptophan als eine Vorstufe der Indolbildung bei der bakteriellen Eiweißzersetzung im Dickdarm angesehen werden. Von Bedeutung ist endlich die Feststellung ELLINGERS[10]), daß Tryptophan im Tierorganismus in Kynurensäure oder γ-Oxy-β-Chinolinkarbonsäure übergeht, womit die Aussicht eröffnet wird, daß physiologische Beziehungen zwischen den Indolgruppen im Eiweiß und Pyridin- und Chinolinderivaten bestehen.

---

1) ADAMKIEWICZ, Pflüg. Arch., Bd. IX, p. 157; Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 161 (1875). — 2) S. W. COLE, Journ. of Physiol., Vol. XXX, p. 311 (1903). — 3) TH. B. OSBORNE u. J. F. HARRIS, Journ. Americ. Chem. Soc., Vol. XXV, p. 853 (1903). — 4) J. GNEZDA, Compt. rend., Tome CXXVIII, p. 1584 (1899). — 5) SALKOWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 189, 2217 (1880). — 6) NENCKI, Wiener Akad., Bd. XCVIII (IIb), (1889); SALKOWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVII, p. 302 (1899). — 7) BOPP, Lieb. Ann., Bd. LXIX, p. 21; KÜHNE, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 206 (1875); NENCKI, ibid., p. 336, 722, Bd. X, p. 1032 (1877); BRIEGER, ibid., p. 1027, Bd. XII, p. 1985 (1879); Zeitschr. phys. Chem., Bd. IV, p. 414 (1880), Bd. III, p. 134 (1879); NENCKI, ibid., Bd. IV, p. 371 (1880); Journ. prakt. Chem., Bd. XVII, p. 97 (1878). Darstellung: SALKOWSKI, Zeitschr. phys. Chem., Bd. VIII, p. 417 (1884); KOUKOL-YASNOPOLSKI, Pflüg. Arch., Bd. XII, p. 78 (1875); WEYL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. I, p. 339 (1877). — 8) ERDMANN u. WINTERNITZ, Münch. med. Wochenschr., 1903, No. 23. — 9) ELLINGER u. GENTZEN, Hofmeisters Beitr., Bd. IV, p. 171 (1903). — 10) A. ELLINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1801 (1904); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIII, p. 325 (1904).

Ein bei der Eiweißhydrolyse auftretendes Indolderivat ist nach Baum und Swain[1]) auch das Skatosin $C_{10}H_{16}N_2O_2$, dessen Natur noch einer näheren Aufklärung harrt.

11. Aminobernsteinsäure oder Asparaginsäure ist in razemischer Form und in ihrer l-Modifikation ein regelmäßiger Befund bei der Eiweißhydrolyse durch Säuren, Alkalien und Enzyme [Ritthausen, Hlasiwetz und Habermann, Schulze und Bosshard, Drechsel, Schützenberger, Salkowski, Kutscher und andere Forscher[2])]. Es wurde behauptet, daß pflanzliche Eiweißstoffe mehr Asparaginsäure liefern, als tierische, doch wird sich diese Meinung mit Verbesserung der analytischen Methoden vielleicht noch modifizieren. In älterer Zeit kannte man die Asparaginsäure nur durch die Bereitung aus Asparagin[3]). Die Stellung des Asparagin als Amid zur Asparaginsäure entdeckten Boutron-Charlard und Pelouze[4]). Synthetisch stellte Piutti[5]) Asparaginsäure dar durch Reduktion des Oxim des Oxalessigäthers mit Natriumamalgam. Pasteur[6]) lehrte 1852 die aktiven Formen der Asparaginsäure kennen. Die l-Asparaginsäure wird durch Erhitzen auf 170° optisch inaktiv[7]). Die schwer lösliche Aminobernsteinsäure wurde bisher gewöhnlich in Form ihres Kupfersalzes isoliert und identifiziert[8]), doch hat Fischers Estermethode sich auch hier sehr bewährt; Asparaginsäureäthylester destillierte bei 110—130° über [10 mm Druck[9])]. Ob die Amide der Aminobernsteinsäure und Aminoglutarsäure im Eiweißmolekül „präformiert" sind, wie mehrfach vermutet wurde, ist nicht mit Sicherheit bekannt.

12. α-Aminoglutarsäure oder Glutaminsäure ist gleichfalls ein allgemein verbreitetes und leicht nachweisbares Produkt der Eiweißhydrolysen, welches zuerst von Ritthausen[10]) aus Kleber dargestellt wurde. Sie ist aus manchen Eiweißkörpern, wie Kasein, Kleber, äußerst reichlich zu erhalten[11]) und soll mitunter mehr als 20 Proz. des ange-

---

1) Baum, Hofmeist. Beitr., Bd. III, p. 439; Swain, ibid., p. 442 (1903). Das von Gnezda, Compt. rend., Tome CXXXIII, p. 517 (1901), als Chlorisatin angesprochene Eiweißabbauprodukt bedarf noch der Aufklärung. — 2) Ritthausen u. Kreusler, Journ. prakt. Chem., Bd. CVIII, p. 240 (1869); Hlasiwetz u. Habermann, Lieb. Ann., Bd. CLIX, p. 304 (1871); Schulze u. Bosshard, Zeitschrift physiol. Chem., Bd. IX, p. 63 (1884); Drechsel, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXIX, p. 425 (1889); Schützenberger, l. c.; Salkowski u. Radziejewski, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 1050 (1874); Kutscher, Trypsinverdauung (1899); Gaehtgens, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. I, p. 277 (1877); Kutscher, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVIII, p. 123 (1899). — 3) Vgl. Plisson, Ann. chim. phys., Tome XXXV, p. 175 (1827). — 4) Boutron-Charlard u. Pelouze, Ann. chim. phys. (2), Tome LII, p. 90 (1833). — 5) A. Piutti, Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 68. — 6) Pasteur, Ann. chim. phys. (3), Tome XXXIV, p. 30 (1852). — 7) A. Michael u. Wing, Amer. chem. Journ., Vol. VII, p. 278 (1885). Vgl. auch E. P. Cook, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 294 (1897); Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 894. — 8) Zum Nachweise außer der in Anm. 2 oben zit. Arbeiten auch Hense, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 348 (1901). — 9) Vgl. E. Fischer, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIII, p. 171 (1901). — 10) Ritthausen, Journ. prakt. Chem., Bd. XCIX, p. 454 (1866). Eiweißkörper (1872), p. 215. — 11) Vgl. Ritthausen, l. c.; Panzer, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIV, p. 138 (1897); Hlasiwetz u. Habermann, Ber. chem. Ges., Bd. V, p. 800 (1872); Lieb. Annal., Bd. CLXIX, p. 150 (1873); E. Fischer, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIII, p. 153 (1901). Sonstige Lit. über Glutaminsäure: R. Cohn, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 174 (1896); Drechsel, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXIX, p. 425 (1889); Kutscher, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVIII, p. 123 (1899); Bd. XXXVIII, p. 126 (1903); Schulze ibid., Bd. IX, p. 253 (1886); Bd. VIII, p. 63 (1884); Scheibler, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 1725 (1884) [Drehungsvermögen]; Etard, Compt. rend., Tome CXXXIII, p. 1231 (1901).

wandten Eiweiß ausmachen. Am besten wird Glutaminsäure nach dem Vorgange von HLASIWETZ und HABERMANN aus dem Salzsäurehydratationsgemische gewonnen, indem das konzentrierte Aminosäurengemisch mit gasförmiger HCl gesättigt in der Kälte stehen bleibt, worauf das Chlorhydrat auskristallisiert. HABERMANN und EHRENFELD [1]) erhielten durch Behandlung des Kasein mit verdünnter HNO_3 Oxyglutarsäure, welche offenbar den Glutaminsäureresten des Eiweiß entstammt.

13. Oxyaminobernsteinsäure $C_4H_7NO_5$ wurde von SKRAUP [2]) in geringer Menge unter den Hydratationsprodukten von Kasein entdeckt.

Schließlich wäre der gleichfalls erst in jüngster Zeit durch SKRAUP entdeckten, durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Diaminosäuren zu gedenken. Sie sind sämtlich bisher nur aus der HCl-Hydrolyse des Kasein bekannt. Es sind dies: Kaseansäure $C_9H_{16}N_2O_7$, welche sehr wahrscheinlich eine gesättigte, dreibasische, vieratomige Diaminosäure, eine Nonan-ol-diamino-trisäure darstellt; ferner Kaseinsäure $C_{12}H_{16}N_2O_5$, eine zweibasische Säure; endlich eine Diaminodioxykorksäure $C_8H_{16}N_2O_6$, deren Konstitution noch unbekannt ist.

Es wird eine der nächsten Aufgaben sein, nach Kenntnis der einzelnen Monaminosäuren, welche sich aus Eiweiß erhalten lassen, von

	Kristall. Pferdeblut-Oxyhämoglobin. Abderhalden, Zeitschr phys. Chem., Bd. XXXVII, p. 493 (1903)	Kristall. Serumalbumin (Pferd). Abderhalden, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXVII, p. 495 (1903)	Kristall. Hanf-Edestin. Abderhalden, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXVII, p. 497 (1903); Bd. XL, p. 246 (1903)	Zein. Langstein, Ztschr. phys. Chem., Bd. XXXVII, p. 508 (1903)	Leim. E. Fischer u. Levene, Ztschr. phys. Chem., Bd. XXXV, p. 70 (1902)	Horn. E. Fischer u. Dörpinghaus, Ztschr. phys. Chem., Bd. XXXVI, p. 462 (1902)	Fibroin der Seide. Fischer, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXIII, p. 177 (1901), Bd. XXXIX, p. 155 (1903)	Kasein aus Kuhmilch. Fischer, ibid.
Alanin	4,19	2,68	3,6	0,5	0,8	1,2	21,0	
Leucin	29,04	20,0	20,9	11,25	2,1	18,3	1,5	+
α-Pyrrolidinkarbonsäure	2,34	1,04	1,7	1,49	5,2	3,6	+	+
Phenylalanin	4,24	3,08	2,4	6,96	0,4	3,0	1,5	+
Glutaminsäure	1,73	1,52	6,3	11,78	0,88	3,0		+
Asparaginsäure	4,43	3,12	4,5	1,04	0,56	2,5		+
Cystin	0,31	2,3	0.25					
Serin	0,56	0,6	0,33			0,68	+	+
Oxy-α-Pyrrolidinkarbonsäure	1,04		2,0					+
Tyrosin	1,33	2,1	2,13				10,0	
Lysin	4,28		1,0					
Histidin	10,96		1,1					
Arginin	5,42		11,7					
Tryptophan	+	+	+					
Leucinimid			1,8					
Glykokoll	—	—	3,8		16,5 wahrsch.	0,34	36,0	+
α-Aminoisovaleriansäure			+		+	5,7		+
Aminobuttersäure					?			
Pyrrolidonkarbonsäure						1,7		
Summa Proz.	69,87	36,44	61,71	33,02	26,44	40,02		

1) HABERMANN u. EHRENFELD, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXV, p. 231 (1902). — 2) ZD. SKRAUP, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1801 (1904); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 275 (1904); J. WOHLGEMUTH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 4362 (1904), berichtet über Darstellung von Oxy-diamino-sebacinsäure und Oxy-aminokorksäure aus Leber-Nukleoproteid nach H_2SO_4-Hydrolyse.

denen aber allerdings noch manche ihrer Entdeckung harren dürften, in möglichst vielen verschiedenen Eiweißstoffen deren quantitatives Verhältnis zu eruieren. Der Anfang hierzu ist gemacht, die beifolgende Tabelle zeigt die von FISCHERS Mitarbeitern an pflanzlichen und tierischen Proteiden erzielten Resultate [1]), welche jedenfalls schon in nächster Zukunft eine erhebliche Vermehrung erfahren werden. Die quantitativen Werte sind nur annähernd, indem eine völlige Abtrennung des Ester nicht erzielt werden konnte, und es sind wohl alle Zahlen, zum Teil erheblich, zu vergrößern. Einen Vergleich der Ausbeute bei Säure- und Alkalihydrolyse haben schon vor längerer Zeit SCHULZE, BARBIERI und BOSSHARD [2]) vorgenommen, ohne daß sich eine deutliche Verschiedenheit feststellen ließ. Auch die vollständige Hydrolyse mit Wasser allein unter Anwendung von höherem Druck, welche LJUBAWIN [3]) zuerst verwendete, hat anscheinend dieselben Erfolge ergeben. Schon jetzt läßt sich behaupten, daß in den differenten Proteiden (das Gleiche gilt von den in die Tabelle mit aufgenommenen Stoffen des „Diaminostickstoffes") bezüglich des Gehaltes an den einzelnen Fettsäureresten Verschiedenheiten obwalten, und man darf von diesen Untersuchungen höchst bedeutsame Aufschlüsse zur Eiweißchemie erwarten.

C. Stoffe, welche bei der Säurehydrolyse von Eiweiß „Diamino-N" liefern [4]).

Eiweißspaltungsprodukte basischer Natur, welche den Diaminosäuren zuzurechnen sind, hat 1889 DRECHSEL [5]) zuerst kennen gelehrt, indem er aus der Salzsäurehydrolyse des Kasein mehrere Basen dieser Art isolierte. Die eine hiervon, das Lysin, welche schon DRECHSEL richtig als Diaminokapronsäure erkannte, wurde späterhin als weitverbreitetes Eiweißhydrolysenprodukt vorgefunden. DRECHSELS „Lysatinin" [6]) konnte jedoch später ebensowenig wie die gleichfalls angegebene Diaminoessigsäure [7]) wiedergefunden werden. HEDIN [8]) hat vielmehr für das Lysatinin die seither allgemein angenommene Vermutung aufgestellt,

1) Die von COHN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVI, p. 395 (1898), mitgeteilten Daten beruhen auf weit unsichereren Methoden. — 2) SCHULZE, BARBIERI u. BOSSHARD, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IX, p. 63 (1874). Die zahlreichen Arbeiten über Alkalihydrolyse von SCHÜTZENBERGER, Bull. soc. chim., 1874, Tome II, p. 482; Tome XXIII; Tome XXIV (1875); Compt. rend., Tome LXXX, p. 232; Tome LXXXI, p. 1108 (1875); Bull. soc. chim., Tome XXV, p. 147 (1876); Compt. rend., Tome LXXXIV, p. 124 (1877); Tome CI, p. 1267 (1886), betreffen in den dargestellten Produkten „Tyroleucin", „Butalanin", „Leucein" schwer aufzuklärende, wohl sicher Gemenge darstellende Präparate. A. BLEUNARD, Compt. rend., Tome XC, p. 1080; Ann. chim. phys., (5), Tome XIX, p. 574; Tome XXVI, p. 5 (1882); FLEURENT, Compt rend., T. CXVII, p. 790 (1893); T. CXXI, p. 216 (1895). — 3) LJUBAWIN, Hoppe-Seylers med.-chem. Untersuch., 1871, p. 463. Auch GABRIEL, Journ. f. Landwirtschaft, Bd. XXXVII, p. 335 (1889). — 4) Über die basischen Produkte der Eiweißspaltung vgl. die treffliche Zusammenstellung von E. SCHULZE u. WINTERSTEIN, Ergebn. d. Physiol., 1. Jahrg. (1902), Bd. I, p. 32; ferner KOSSEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 3214 (1901). — 5) DRECHSEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3096 (1890); Dubois Arch., 1891, p. 248; Ber. sächs. Ges. d. Wiss., 1892, p. 118; DRECHSEL u. KRÜGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 2454 (1892), Bd. XXVIII, p. 3189 (1895); SIEGFRIED, Bd. XXIV, p. 418 (1891). — 6) Über Lysatinin auch SIEGFRIED, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXV, p. 192 (1902). — 7) Durch WILLSTÄTTER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 1379 (1902) ist es sehr zweifelhaft geworden, ob DRECHSEL wirklich Diaminoessigsäure in Händen hatte. Vgl. auch S.-P.-L. SÖRENSEN, Compt. r. trav. Labor. Carlsberg, Vol. VI, 1. Livr., p. 61. Über die interessanten Beziehungen der Diaminoessigsäure zum Allantoin vgl. KOSSEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 3219 (1901). — 8) HEDIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XX, p. 186; Bd. XXI, p. 155, 297 (1895).

daß diese Substanz ein Gemenge von Lysin und dem zuerst durch SCHULZE und STEIGER[1]) in Keimlingen entdeckten Arginin gewesen sei. Das Arginin wurde durch SCHULZE[2]) in seiner Konstitution gänzlich aufgeklärt und auch synthetisch gewonnen; es handelt sich um Guanidino-α-Aminovaleriansäure. Durch die schönen Arbeiten von E. FISCHER[3]) sind die meisten Diaminosäuren synthetisch leicht zugänglich geworden und bereits genau bekannt. 1896 entdeckte nun KOSSEL[4]) ein weiteres basisches Eiweißspaltungsprodukt, das Histidin. Das analytische Verhalten dieser drei Stoffe zeigt viel Analogien. Deswegen und wegen des gleichen C-Gehaltes hat KOSSEL vorgeschlagen, diese Substanzen „Hexonbasen" zu nennen. Diesen drei Diamino-Monokarbonsäuren hat nun SKRAUP in neuester Zeit noch eine ganze Anzahl zum Teil erst aufzuklärender Diaminoderivate hinzugefügt, welche bisher nur aus der Kaseinhydrolyse bekannt sind: Diaminoglutarsäure, Diaminoadipinsäure und drei Diaminooxypolykarbonsäuren.

Das Lysin, nach E. FISCHERs Synthese sicher mit α-ε-Diaminokapronsäure identisch: $CH_2NH_2 — (CH_2)_3 — CHNH_2 — COOH$ oder $C_6H_{14}N_2O_2$, kann von den übrigen Hexonbasen durch seine Nichtfällbarkeit mit $AgNO_3$ getrennt werden. Es ist wie Arginin und Histidin durch Phosphorwolframsäure fällbar. Isoliert wird es am besten nach Zerlegen des Phosphorwolframniederschlages durch Baryt als Lysinpikrat[5]). Die Oxydation des Lysin mit Permanganat ergibt nach ZICKGRAF HCN, n-Brenzweinsäure, Oxalsäure und wahrscheinlich Glutaminsäure[6]).

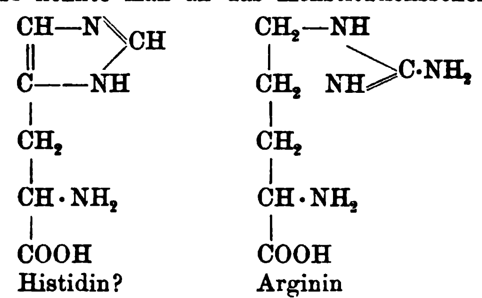
Das Arginin[7]) $\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_2\diagdown}{NH\diagup}C\cdot NH—(CH_2)_3—CHNH_2\cdot COOH$ od. $C_6H_{14}N_4O_2$ gibt entsprechend seiner Konstitution beim Kochen mit Barytwasser Harnstoff und α-δ-Diaminovaleriansäure [Ornithin[8])]. Arginin fällt wie Histidin als Silbernitratverbindung quantitativ aus, wird am besten nach dem von KOSSEL und seinen Mitarbeitern[9]) ermittelten quantitativen Verfahren durch Fällung des Histidin mit Hg-Sulfat vom Histidin getrennt. Mit den Argininresten im Eiweißmolekül steht zweifellos die von KUTSCHER und ZICKGRAF[10]) beobachtete Guanidinbildung aus Leim bei der Permanganatoxydation in Verbindung, da auch Arginin bei der Oxydation Guanidin liefert[11]) neben Bernsteinsäure und Guanidinobutter-

1) SCHULZE u. STEIGER, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 1777; Zeitschr. phys. Chem., Bd. XI, p. 43 (1887). — 2) E. SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 3191 (1899); Bd. XXX, p. 2879 (1897); Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXVI. p. 1 (1898). — 3) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 454, 2900 1901); Bd. XXXV, p. 3772 (1902); Sitz.-Ber. Berlin. Akad., 1900, p. 1110. — 4) KOSSEL, Sitz.-Ber. Berlin. Akad., 9. April 1896; Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXII, p. 182 (1896); Bd. XXVIII, p. 382 (1899). — 5) Über Lysindarstellung: KOSSEL, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXVI, p. 586 (1899); WILLDENOW, ibid., Bd. XXV, p. 523 (1898); HENDERSON, Bd. XXIX, p. 320 (1900); HERZOG, Bd. XXXIV, p. 525 (1902); M. SIEGFRIED, ibid., Bd. XLIII, p. 363 (1905). Das bei Eiweißspaltung entstehende Lysin ist rechtsdrehend. — 6) ZICKGRAF, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 3401 (1902). — 7) Vgl. die Monographie von SCHULZE in Erg. d. Physiol., 1902; ferner Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIV, p. 128 (1901); KUTSCHER, ibid., Bd. XXXII, p. 476 (1901); HERZOG, Bd. XXXIV, p. 525 (1902). — 8) Über Ornithin: JAFFÉ, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 1925; Bd. XI, p. 406 (1878). — 9) KOSSEL u. KUTSCHER, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXI, p. 165 (1900); KOSSEL u. PATTEN, Bd. XXXVIII, p. 39 (1903). — 10) KUTSCHER u. ZICKGRAF, Berlin. Akad., Bd. XXVIII, p. 624 (1903). Damit wurden die von POMMERENIG, Hofmeisters Beitr., Bd. I, p. 566 (1902) bestrittenen älteren Angaben bestätigt. — 11) KUTSCHER u. BÉNECHE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXII, p. 278, 413 (1901).

säure. Auch die Harnstoffbildung aus Eiweiß [1]) bei Oxydationen beruht augenscheinlich auf den Argininresten, möglicherweise auch den Histidinresten im Eiweißmolekül. Wir wissen heute ferner, daß Lysin und Arginin in engem Zusammenhange stehen mit zwei bei der Eiweißfäulnis regelmäßig auftretenden Basen: Putrescin (Tetramethylendiamin) und Cadaverin (Pentamethylendiamin), deren Konstitution von UDRANSZKY und BAUMANN [2]) aufgeklärt worden ist. ELLINGER [3]) zeigte, daß beide Diamine unter CO_2-Abspaltung aus den Diaminosäuren hervorgehen: Anscheinend kann diese Spaltung auch auf katalytischem Wege erfolgen, denn WERIGO [4]) gab an, Pentamethylendiamin bei der Pankreasverdauung gefunden zu haben, und ETARD und VILA fanden dasselbe auch bei der Schwefelsäurehydrolyse von Muskeln [5]). Zweifelhaft sind die Angaben von SUSUKI [6]) über lockere Verbindungen von Eiweiß und Arginin in Coniferensamen.

Ob die von GULEWITSCH und AMIRADZIBI [7]) im Fleischextrakt gefundene und als Carnosin bezeichnete Base, welche dem Arginin sehr ähnlich sein soll ($C_9H_{14}N_4O_3$), wirklich in verwandter Beziehung mit Arginin steht, muß abgewartet werden.

Dem Histidin $C_6H_9N_3O_2$ gab FRÄNKEL [8]) die Konstitution einer Amino-methyl-dihydropyrimidinkarbonsäure, doch es ist wahrscheinlicher, daß das Histidin, wie PAULY [9]) dargelegt hat, den Imidazol- oder Glyoxalinring enthält. Da Histidin in naher Verwandtschaft mit Arginin steht und ein asymmetrisches C-Atom wegen seiner optischen Aktivität enthalten muß, so könnte man an das Konstitutionsschema:



Histidin? Arginin denken.

1) Hierzu BÉCHAMP, Journ. prakt. Chem., Bd. LXXII, p. 251; LOSSEN, Lieb. Ann., Bd. CCI, p. 369 (1880); F. HOFMEISTER, Arch. exper. Pharm., Bd. XXXVII (1896). Die Angaben von JOLLES, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXII, p. 361; Bd. XXXIV, p. 28; Bd. XXXVIII, p. 396; Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 1447 (1901); Journ. prakt. Chem., Bd. LXIII, p. 516 (1901), ferner die von LANZER, Biochem. Centralbl., 1903, Ref. No. 1187, daß sich fast der gesamte Eiweiß-N bei Permanganatoxydation als Harnstoff abspalten lasse, dürfen durch die Arbeiten von FALTA, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 2674 (1901); ABDERHALDEN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXVII, p. 506 (1902); FR. N. SCHULZ, ibid., Bd. XXXIII, p. 363 (1901) als widerlegt betrachtet werden. HUGOUNENQ, Compt. rend., Tome CXXXII, p. 1240; Journ. pharm. chim. (6), Vol. XIII, p. 560 (1901) erhielt auch bei der Eiweißoxydation mittelst Ammonpersulfat Harnstoff. — 2) UDRANSZKY u. BAUMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 2938; LADENBURG, Bd. XIX, p. 2585; GULEWITSCH, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XX, p. 287 (1894). — 3) ELLINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 3183 (1898); Bd. XXXII, p. 3542. — 4) WERIGO, Pflüg. Arch., Bd. LI, p. 362 (1891). — 5) ETARD u. VILA, Compt. rend., Tome CXXXV, p. 698 (1902); Tome CXXXVI, p. 1285; POSTERNAK, ibid., Tome CXXXV, p. 865 wies nach, daß das „Musculamin" dieser Autoren mit Pentamethylendiamin identisch ist. — 6) U. SUSUKI, Chem.-Zeitg., Bd. XXIII, p. 658 (1899). — 7) GULEWITSCH u. AMIRADŽIBI, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 1902 (1900). — 8) S. FRÄNKEL, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CXII (IIb), März 1903). — 9) H. PAULY, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 508 (1904). Vgl. auch F. WEIGERT, ibid., Bd. XXXIX, p. 213 (1903).

Wie Tyrosin, gibt auch Histidin eine dunkelrote Farbenreaktion in sodaalkalischer Lösung mit Diazobenzolsulfosäure, wodurch man Histidin bei Abwesenheit von Tyrosin sowohl im Hydratationsgemische als in den Eiweißstoffen selbst diagnostizieren kann (PAULY). MILLONsche Reaktion gibt Histidin nicht.

Histidin gibt die Biuretreaktion [HERZOG[1]], die also zum Teil auf Histidinreste des Eiweiß zurückgeführt werden könnte. Über die Trennung von Histidin, welches durch Silberhydrat, $HgCl_2$, $HgSO_4$ gefällt wird, sind die zitierten Arbeiten von KOSSEL, FRÄNKEL und PAULY zu vergleichen. Zur Darstellung empfiehlt sich besonders das sehr histidinreiche Hämoglobin [Pferdeglobin, LAWROW[2]]. Um die quantitative Analyse der Hexonbasen überhaupt hat sich KOSSEL grundlegende Verdienste erworben, und ihm mit seinen Schülern verdanken wir auch die meisten Angaben über die Ausbeute an Hexonbasen aus verschiedenen Eiweißstoffen.

Einige Angaben sind bereits in der oben mitgeteilten Tabelle enthalten, welchen ich noch eine Anzahl hier hinzufüge.

	Histidin	Arginin	Lysin	
	in Proz. des angewendeten Eiweiß			
Salmin	0	84,3	0	KOSSEL u. KUTSCHER, l. c.
Clupein	0	82,2	0	
Thymushiston	1,21	14,36	7,7	
Leim	0	9,3	5—6	
Glutenfibrin	1,53	3,05	0	
Gliadin	1,2	2,75	0	
Deuteroalbumose	1,5	7,1	6,9	HASLAM, Zeitschr. ph. Ch., **32**, 54.
Heteroalbumose	2,2	4,9	3,5	
Kiefernsamenproteid	0,62	10,9	0,25	E. SCHULZE und WINTERSTEIN, Zeitschrift ph. Ch., **33**, 557.
Strandkiefernsamenproteid	0,78	11,3	0,79	
Kürbissamenproteid	0,77	7,6	1,6	
Conglutin	0,63	6,9	2,1	
Legumin	1,1	4,6	5,05	
krist. Edestin	2,36	14,36	1,67	KOSSEL u. PATTEN, l. c.
Kaseïn ohne NaCl	2,53	4,70	1,92	HART, Zeitschrift ph. Ch., **33**, 347.
mit NaCl	2,59	4,84	5,80	

Aus manchen Eiweißsubstanzen, vor allem aus den tierischen Protaminen erhält man mithin eine enorm hohe Menge Arginin, was KOSSEL wohl zu der Auffassung führte, den Diaminobasen den wichtigsten Anteil an Eiweißkonstitution zuzuschreiben und die Protamine als die einfachsten Proteide aufzufassen. Von Pflanzenproteiden sind besonders aus den Reserveproteinen der Coniferensamen relativ sehr viel Hexonbasen zu erhalten[3]).

Wie erwähnt, hat SKRAUP[4]) in jüngster Zeit noch eine Anzahl weiterer Diaminosäuren bei der Kasein-Salzsäurehydrolyse aufgefunden, von denen zwei durch Phosphorwolframsäure fällbar sind. Es ist dies

1) HERZOG, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVII, p. 248 (1902). — 2) LAWROW, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 101 (1901); Centr. f. Physiol., 1901, p. 635. — 3) Vgl. hierzu auch E. SCHULZE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXIV, p. 276 (1897); Bd. XXVIII, p. 459 (1899); RONGGER, L. Vst., Bd. LI, p. 89 (1899); SUZUKI, Bull. Agric. coll., Tome IV, p. 1 (1900). — 4) ZD. SKRAUP, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1596 (1904); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 274 (1904).

Diaminoglutarsäure $C_5H_{12}N_2O_4$ und Diaminoadipinsäure $C_6H_{14}N_2O_4$. Außerdem berichteten E. FISCHER und ABDERHALDEN[1]) über eine weitere Diaminosäure aus der Hydrolyse des Kaseins von der Formel $C_{12}H_{26}N_2O_5$, welche vorläufig als Diamino-trioxy-dodecansäure bezeichnet wurde.

Nach HOFMEISTER[2]) beruht auf der Gegenwart der Diaminogruppen im Eiweißmolekül höchstwahrscheinlich der positive Ausfall der sogen. Alkaloidreaktionen bei Eiweißstoffen. Vollständig erfolgen alle diese Fällungen erst bei saurer Reaktion, es werden aber diaminreiche Eiweißsubstanzen auch schon bei neutraler Reaktion gefällt. COHNHEIM und KRIEGER[3]) nahmen an, daß die Säure erst eine gewisse Umlagerung bewirkt, wodurch die Eiweißstoffe zu fällbaren Basen werden; ich glaube jedoch nicht, daß damit eine befriedigende Auffassung aller hierher zählender Erscheinungen gegeben ist. Fällungsmittel für Eiweiß sind bekanntlich Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilber und K-wismutjodid, Gerbsäure, Pikrinsäure, Ferrocyanwasserstoff, Trichloressigsäure. Auf die bereits von DRECHSEL erwähnten Beziehungen zwischen Diaminosäuren und Pyridinderivaten wird an anderer Stelle eingegangen werden.

D. Schwefelhaltige Hydratationsprodukte der Eiweißstoffe[4]).

Schon SCHEELE wußte, daß Eiweißstoffe bei Behandlung mit Alkali reichlich Schwefelalkali abspalten. Die Basis zur Kenntnis vom Schwefelgehalte der Eiweißstoffe wurde später durch eine Reihe von Arbeiten aus dem LIEBIGschen Laboratorium gelegt, welche als nächste Aufgabe die Widerlegung der Proteintheorie MULDERS hatten. FLEITMANN[5]) zeigte, daß MULDERS angeblich schwefelfreies „Protein“ tatsächlich noch Schwefel enthält, und es fiel diesem Forscher, wie in neuerer Zeit KRÜGER[6]) auf, daß der Eiweißschwefel in ähnlicher Weise allmählich abgespalten wird, wie es beim Cystin der Fall ist. Die Vermutung, daß das von WOLLASTON zuerst aus Blasensteinen gewonnene Cystin[7]) ein intermediäres Spaltungsprodukt der Eiweißkörper ist, prüfte SUTER[8]), nachdem KÜLZ[9]) das Cystin bereits bei der pankreatischen Fibrinverdauung nachgewiesen hatte.

Infolge der Arbeit FLEITMANNS, welche gezeigt hatte, daß nicht der gesamte Eiweiß-S leicht abgespalten werden kann, unterschied man bis in die jüngste Zeit eine doppelte Bindungsart des Eiweiß-S. Anfangs sprach man von „oxydiertem“ und „unoxydiertem“ Schwefel, später, besonders durch KRÜGERS Darlegungen belehrt, daß im Eiweiß keine O-hältige S-Gruppe vorliegen könne, von „locker“ und „fest gebundenem“ Schwefel. Nach den neuesten Untersuchungen, insbesondere jenen MÖRNERS[10]), kann man jedoch nicht mehr annehmen, daß alle Eiweißstoffe stets zwei Bindungsarten des Schwefels enthalten. Wenigstens

1) E. FISCHER u. ABDERHALDEN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 540 (1904). — 2) HOFMEISTER, Leitfaden, p. 80 (1899). — 3) COHNHEIM u. KRIEGER, Zeitschr. Biolog., Bd. XL, p. 95 (1900). — 4) Vgl. hierzu die Monographie von FRIEDMANN, Ergebnisse d. Physiologie (I), (1902), Bd. I, p. 15; ferner E. ABDERHALDEN, Biochem. Centr., Bd. II, No. 8 (1904). — 5) FLEITMANN, Lieb. Ann., Bd. LXI; Bd. LXVI, p. 380 (1848). — 6) A. KRÜGER, Pflüg. Arch., Bd. XLIII, p. 244 (1888); BAUMANN u. GOLDMANN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XII, p. 257 (1888). — 7) Histor. über Cystin in Berzelius Jahresber., Bd. XIX, p. 706 (1840). 8) F. SUTER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XX, p. 564 (1895). — 9) E. KÜLZ, Zeitschr. Biol., Bd. XXVII, p. 415 (1891); EMMERLING, Chem.-Zeitg., 1894, No. 80. — 10) MÖRNER, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXVIII, p. 595 (1899); Bd. XXXIV, p. 207. Über „lockeren“ und „festgebundenen“ S ferner FR. N. SCHULZ, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXV, p. 16 (1898).

ist für das Serumalbumin nachgewiesen, daß der Gesamtschwefel als Cystin, eventuell Thiomilchsäure vorliegen kann, während allerdings Edestin und Ovalbumin noch andere als cystinähnliche S-Gruppen enthalten dürften.

Nach den derzeitigen Feststellungen werden bei der Eiweißhydrolyse allgemein Cystin, welches als das Sulfid des Cystein anzusehen ist oder letzteres selbst, sowie α-Thiomilchsäure erhalten; in manchen Fällen treten Merkaptan- oder Äthylsulfidartige Produkte auf.

Das Cystin $C_6H_{12}N_2S_2O_4$ wurde sicher und reichlich als Eiweißhydratationsprodukt (aus Keratin, Ovalbumin, Edestin) zuerst von MÖRNER und von EMBDEN[1]) nachgewiesen. Aus Horn konnten etwa $4^1/_2$ Proz. Cystin, und zwar größtenteils linksdrehendes Cystin, erhalten werden. Zur Isolierung des Cystin benutzt man nach PATTEN[2]) vorteilhaft seine Fällbarkeit mit $HgSO_4$. BAUMANN[3]) wies nach, daß Cystin durch Reduktion in eine neue Base, das Cystein, übergeht, welche sich zum Cystin verhält wie ein Merkaptan zu seinem Disulfid. Dem Cystein selbst teilte BAUMANN[4]) die Konstitution einer α-Thio-α-Aminopropionsäure: $CH_3 - SH \cdot C \cdot NH_2 - COOH$ zu. Daß diese Auffassung nicht vollkommen zutreffend sein kann, wurde von FRIEDMANN[5]) durch mehrere Versuche bewiesen. Einmal gelang es, vom Cystein zu einem Chlorderivat einer Thiomilchsäure zu kommen, welche mit β-Thiomilchsäure $SH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot COOH$ identisch war. Dann war es aber auch möglich, durch Oxydation mit Brom aus der dem Cystin entsprechenden Sulfosäure Taurin zu erhalten. FRIEDMANN kam auf Grund dieser Tatsachen zu dem Schlusse, daß das Cystein die β-Thio-α-Aminopropionsäure darstellen müsse. Cystin hätte nach FRIEDMANN dann folgende Konstitution:

$$\begin{array}{l} S \cdot CH_2 - CHNH_2 \cdot COOH \\ | \\ S \cdot CH_2 - CHNH_2 \cdot COOH. \end{array}$$

Diese Auffassung schien durch die Synthese des Cystein von ERLENMEYER[6]) volle Bestätigung zu erfahren. FRIEDMANN[7]) gelang es ferner, die von SUTER nur ein einziges Mal aufgefundene α-Thiomilchsäure $CH_3 \cdot CHSH \cdot COOH$ wenigstens bei der Hydrolyse von Keratin und Serumalbumin als regelmäßig vorkommendes Spaltungsprodukt festzustellen. Schafwolle lieferte außerdem Thioglykolsäure. Die Herkunft der α-Thiomilchsäure besitzt nun besonderes Interesse. Wenn Cystein wirklich, wie FRIEDMANN annahm, nur β-Thioalanin darstellt, so würde die α-Thiomilchsäure nicht von den Cystingruppen des Eiweiß herzuleiten sein. In neuester Zeit hat nun MÖRNER[8]) gezeigt, daß bei der

1) G. EMBDEN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXII, p. 94 (1901). — 2) A. J. PATTEN, ibid., Bd. XXXIX, p. 352 (1903); vgl. auch ALI RIZA, Bull. soc. chim. (3), Tome XXIX, p. 249 (1903). Über Phosphor-Wo-Fällung von Cystin: WINTERSTEIN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXIV, p. 153 (1901). Chem. Eigenschaften von Cystin: MAUTHNER, Zeitschr. Biolog., Bd. XLII. p. 176 (1001). — 3) BAUMANN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VIII, p. 299 (1884); BRENZINGER, ibid., Bd. XVI, p. 552 (1892). — 4) BAUMANN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XX, p. 583 (1895); KÜLZ Diss. Marburg (1871). — 5) E. FRIEDMANN, Hofmeist. Beitr., Bd. II, p. 433 (1902); Bd. III, p. 1 (1903). Auch NEUBERG, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 3161 (1902). — 6) ERLENMEYER jun., Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 2720 (1903). — 7) FRIEDMANN, Hofmeist. Beitr., Bd. III, p. 184 (1903). — 8) K. A. H. MÖRNER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 349 (1904). Auch die Frage der Konstitution der Merkaptursäuren ist hier von Interesse: E. FRIEDMANN, Hofmeist. Beitr., Bd. IV, p. 486 (1904); BAUMANN u. PREUSSE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. V, p. 309.

Zersetzung des Cysteins neben SH_2, NH_3, Alanin auch sicher α-Thiomilchsäure entsteht. Infolgedessen ist die Frage aufgerollt, ob es nicht zwei Cysteine gibt, oder ob eine Umlagerung der β-Thio-α-Aminopropionsäure zu α-Thiosäure möglich ist. Die bei der Eiweißhydrolyse gefundene α-Thiomilchsäure sieht MÖRNER[1]) als ein sekundär aus Cystin entstandenes Produkt an.

Über die nicht cystinartigen schwefelhaltigen Gruppen fehlen noch eingehende Untersuchungen. Möglicherweise wird sich noch die von SUTER vermutete, von FRIEDMANN direkt nachgewiesene Thioglykolsäure $H_2C \cdot SH \cdot COOH$ in weiterer Verbreitung nachweisen lassen. Wie schon BAUMANN hervorhob, könnte der von DRECHSEL[2]) gemachte Befund von Äthylsulfid $S{<}{C_2H_5 \atop C_2H_5}$ bei der Eiweiß-Salzsäurehydrolyse mit einer Thiomilchsäuregruppe zusammenhängen, wenn sich die Spaltung nach dem Schema

$$2\,(CH_3 - CHSH - COOH) = (C_2H_5)_2\,S + H_2S + 2\,CO_2$$

vollzöge.

Mit der Thioglykolsäure könnte die Bildung von Methylmerkaptan in Beziehung stehen, welches neben SH_2 bei der Eiweißfäulnis entsteht[3]). RUBNER gibt auch Äthylmerkaptan als Eiweißfäulnisprodukt an. Methylmerkaptan wird nachgewiesen durch die von DENIGÈS[4]) angegebene Reaktion: Grünfärbung mit H_2SO_4 und 1 Proz. Isatin.

Verfahren zur Bestimmung des Gesamtschwefels der Eiweißkörper wurden angegeben von LIEBIG[5]), später von CARIUS, v. ASBOTH und DÜRING[6]). Nach dem Vorgange des letztgenannten Forschers, sowie von OSBORNE[7]) schließt man das Eiweiß am besten auf, indem man die Oxydation mit Natriumsuperoxyd vornimmt.

Der Schwefelgehalt der einzelnen Proteinstoffe ist recht verschieden; soweit bekannt, enthalten die pflanzlichen Eiweißsubstanzen stets unter 2 Proz. S, die tierischen Keratine können bis über 5 Proz. S aufweisen. Schwefelfrei scheinen die Protamine zu sein. Andere Angaben über schwefelfreie Proteine sind mit großer Reserve aufzunehmen[8]). Noch die Albumosen sind ebenso S-reich, wie die nativen Eiweißstoffe, erst Peptone sind mit Sicherheit als schwefelfrei bekannt. OSBORNE gibt für Edestin 0,884 Proz. Gesamt-S an, für Excelsin 1,088 Proz., Legumin 0,385 Proz., Vignin 0,426 Proz., Amandin 0,429, Gly-

---

1) MÖRNER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 365 (1904). Die von MÖRNER (ibid., p. 121) unter den Spaltungsprodukten von einigen Eiweißstoffen entdeckte Brenztraubensäure ließ sich zum Cystin bisher in keine unverkennbare Beziehung setzen. — 2) DRECHSEL, Centr. Physiol., Bd. X, p. 529 (1896). — 3) Lit. hierüber: SALKOWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 648 (1879); BAUMANN, l. c., 1895; RUBNER, Arch. Hyg., Bd. XIX, p. 136 (1893); MÖRNER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 514 (1897); NENCKI u. SIEBER, Mon. Chem., Bd. X, p. 526 (1889). — 4) DENIGÈS, Compt. rend., Tome CVIII, p. 350 (1889). — 5) Vgl. RÜLING, Lieb. Ann., Bd. LVIII, p. 301 (1846). Dazu MOHR, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XX, p. 556 (1895); HAMMARSTEN, ibid., Bd. IX, p. 273 (1885). — 6) DÜRING, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 281 (1896); ASBOTH, Chem.-Ztg., 1895, p. 2040. — 7) OSBORNE, Zt. analyt. Chem., Bd. XLI, p. 25 (1902); Journ. Amer. chem. Soc., Vol. XXIV, p. 140. Zur S-Bestimmung in Eiweiß auch KRUMMACHER, Zeitschr. Biol., Bd. XLV, p. 310 (1903). — 8) Vgl. PETIT, Compt. rend., Tome CXVI, p. 995 (S-freies Malznuklein); NENCKI, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 2605 (1885); Journ. prakt. Chem., Bd. XX, p. 443 (1879), S-freies Bakterienprotein. S-freie Albumosen: SCHRÖTTER, Mon. Chem., Bd. XIV, p. 612 (1893); Bd. XVI, p. 609 (1895).

cinin 0,71, Gliadin 1,027, Hordein 0,847, Zein 0,6, Hunde-Oxyhämoglobin 0,5618, Ovalbumin 1,616, Ovovitellin 1,028, Kuhmilchkasein 0,8 Proz.

E. Kohlenhydrate als hydrolytische Produkte aus Eiweiß[1]).

Bis in die neueste Zeit war die Frage, ob im Eiweißmolekül in der Hydrolyse abspaltbare Kohlenhydratreste vorhanden sind, eigentlich eine offene. Es hatten zwar bereits Befunde von SCHÜTZENBERGER die Existenz eines amidartigen Derivates von Kohlenhydraten unter den Eiweißspaltungsprodukten wahrscheinlich gemacht, ferner hatte UDRANSZKY[2]) nahegelegt, die bei den meisten Eiweißstoffen eintretende rotviolette Färbung mit α-Naphthol + konz. H_2SO_4 als eine auf Kohlenhydratgruppen zu beziehende „Furfurolreaktion" aufzufassen [man benutzt jetzt auch diese nach MOLISCH benannte Reaktion zum Nachweise von Kohlenhydratgruppen im Eiweiß][3]); endlich hatte DRECHSEL[4]) auf das Reduktionsvermögen von Eiweißstoffen aufmerksam gemacht, jedoch nicht ohne zu betonen, daß die alkalische Cu-Lösung auch noch von anderen Produkten reduziert werden könnte.

1895 gelang es PAVY[5]), einwandfrei nachzuweisen, daß die HCl-Hydrolyse von Ovalbumin ein Kohlenhydrat ergibt. Er sowohl, wie KRAWKOW[6]), welcher das Erbsenlegumin mit positivem Erfolge prüfte, und auch BLUMENTHAL[7]) nahm an, daß es sich um N-freie Spaltungsprodukte handle. SEEMANN[8]) konnte hingegen aus reinem Ovalbumin Glukosamin gewinnen und wenig später isolierte FRÄNKEL[9]) aus der Barythydrolyse von Ovalbumin eine kristallinische N-haltige Base, das Albamin, welches nach seiner Zusammensetzung $2\,(C_6H_9O_4NH_2) + H_2O$ ein Dihexosamin sein dürfte. Seither ist durch EICHHOLZ, HOFMEISTER, KURAJEFF, LANGSTEIN[10]) die Existenz des d-Glukosamin unter den Eiweißspaltungsprodukten außer Zweifel gestellt worden, und NEUBERG[11]) konnte die völlige Identität mit dem Chitosamin (= d-Glukosamin) beweisen. Durch die eingehenden Studien von LANGSTEIN[12]) ist jedoch bereits auch für mehrere Eiweißstoffe gezeigt worden, daß bei der Hydrolyse mit 5 Proz. BrH-d-Glucosamin nicht die einzige abspaltbare „Kohlenhydratgruppe" ist; im Serumalbumin sollen mindestens drei Kohlenhydratgruppen zu unterscheiden sein, deren Kenntnis jedoch noch nicht weit gediehen ist; außer Glukosamin liegt noch eine Kohlenhydratsäure vor.

---

1) Vgl. hierzu besonders L. LANGSTEIN, Ergebn. d. Physiol., 1. Jahrg. (1902), Bd. I, p. 91. — 2) UDRANSZKY, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XII, p. 389 (1888). — 3) Vgl. jedoch die Einwände von OSBORNE u. HARRIS, Journ. Amer. Chem. Soc., Vol. XXV, p. 474 (1903); ferner Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XLIII, p. 299 (1903). — 4) DRECHSEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXI, p. 68 (1895). — 5) PAVY, Chem. Centr., 1895, Bd. II, p. 685. — 6) KRAWKOW, Pflüg. Arch., Bd. LXV, p. 281 (1896). — 7) BLUMENTHAL, Compt. rend., Tome CXXVIII, p. 117 (1899); Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 274 (1899). — 8) SEEMANN, Diss. Marburg, 1898; MÜLLER u. SEEMANN, Deutsche med. Woch., Bd. XXV, p. 209 (1899). — 9) S. FRÄNKEL, Mon. Chem., Bd. XIX, p. 747 (1898). — 10) EICHHOLZ, Journ. of Physiol., Vol. XXIII, p. 163 (1898); HOFMEISTER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIV, p. 159 (1897); KURAJEFF, ibid., Bd. XXVI, p. 483 (1898); L. LANGSTEIN, Bd. XXXI, p. 49 (1901); Bd. XLII, p. 171 (1904); Monatshefte Chem., Bd. XXV, p. 453 (1903); E. ABDERHALDEN, BERGELL u. TH. DÖRPINGHAUS, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLI, p. 530 (1904). — 11) NEUBERG, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 3963 (1901). Abscheidung von Glukosamin mit Phenylisocyanat: STEUDEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIV, p. 353 (1901). — 12) LANGSTEIN, Münch. med. Wochenschr., 1902, p. 1876; Mon. Chem., Bd. XXIV, p. 455 (1903); Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 177 (1902). Über die Bindung der Kohlenhydratgruppen im Eiweißmolekül: C. NEUBERG u. R. MILCHNER, Berlin. klin. Wochenschrift, 1904, No. 41.

Im Serumglobulin soll die Glukosamin liefernde Gruppe fehlen, wohl aber eine linksdrehende Aldose sowie eine Kohlenhydratsäure abspaltbar sein.

Über die Ausbeute an Kohlenhydrat aus einzelnen Eiweißstoffen liegen erst spärliche Daten vor. LANGSTEIN erhielt aus dem Euglobulin des Eiklars etwa $8^1/_2$ Proz. Glucosamin. Kasein liefert kein Glucosamin. Wichtig ist der noch im weiteren zu würdigende Befund von PICK [1], daß weder Hetero- noch Protalbumosen Kohlenhydratgruppen enthalten, und daß es andererseits sehr kohlenhydratreiche Albumosen gibt.

Auf die Rolle von Kohlenhydraten beim Aufbau der Glykoproteide und Nukleoproteide wird noch anderwärts zurückzukommen sein.

F. Anderweitige Eiweißabbauprodukte und Derivate.

Auch jene Prozesse, welche nicht den reinen Hydrolysen zuzurechnen sind, haben vielfach interessante und wichtige Abbauprodukte und Eiweißderivate geliefert, derer noch hier gedacht sein soll.

Mit Brom unter Druck haben HLASIWETZ und HABERMANN [2]) neben Oxydationsprodukten, wie CO_2, Oxalsäure ebenfalls hauptsächlich Aminosäuren erhalten. Die Einwirkung von Permanganaten auf Eiweiß ist seit älteren Zeiten öfters untersucht worden. Man fand unter den Oxydationsprodukten Harnstoff [BÉCHAMP [3]], Guanidin (LOSSEN). MALY [4]) wollte in seiner „Oxyprotsulfonsäure“ aus Eiweiß eine einheitliche noch dem Eiweiß sehr nahestehende Substanz erhalten haben. Doch ist MALYS Präparat nach BERNERT [5]) sicher als Gemenge aufzufassen, und es ist nach BERNERT der Verlauf der $KMnO_4$-Einwirkung auf Eiweiß von sonstigen oxydativen Spaltungen in alkalischer Lösung nicht verschieden, indem zuerst Albumosen und Peptone entstehen. Zuletzt treten hier, wie bei der oxydativen Spaltung von Eiweiß mit Chromsäuregemisch [6]), Fettsäuren von Ameisensäure bis zur Kapronsäure auf. Bei der Oxydation von Leim mit alkalischer Calciumpermanganatlösung fanden KUTSCHER, ZICKGRAF, SCHENCK und SEEMANN [7]) Guanidin (aus dem Arginin stammend), Oxaluramid und oxaminsaures Ammon, welches den Glykokollgruppen entstammt und dessen Nachweis zur Feststellung von Glykokollgruppen in Eiweißstoffen dienen kann.

Einwirkung alkoholischer Natronlauge auf Eiweiß bietet nach PAAL und SCHILLING [8]) keine besonderen Abweichungen. Einwirkung von Kalilauge auf Eiweiß bei niederer Temperatur studierte DANILEWSKY [9]).

Reine Oxydationsprodukte aus Eiweiß lassen sich, wie FR. N. SCHULZ und COUVREUR [10]) zeigten,durch Oxydation mit Wasserstoffsuper-

1) E. P. PICK, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIV, p. 246 (1897); Bd. XXVIII, p. 219 (1899). — 2) HLASIWETZ u. HABERMANN, Lieb. Ann., Bd. CLIX, p. 304 (1871). — 3) BÉCHAMP, Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 431 (1870). — 4) R. MALY, Wien. Akad., Bd. XCI (II), p. 157 (1885); Mon. Chem., Bd. VI, p. 107 (1885); Bd. VIII, p. 255 (1888); Wien. Akad., Bd. XCVIII (II), p. 7 (1889); BRÜCKE, ibid., Bd. LXXXIII (1881); ferner auch BONDZYNSKI u. ZOJA, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIX, p. 225 (1894). — 5) BERNERT, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVI, p. 272 (1898). O. v. FÜRTH, Internationaler Physiolog. Kongreß, Brüssel 1904. — 6) Vgl. GUCKELBERGER, Lieb. Ann., Bd. LXIV, p. 38 (1848). — 7) KUTSCHER u. ZICKGRAF, Sitz.-Ber. Berliner Akad., 28. Mai 1903; ZICKGRAF, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLI, p. 259 (1904); FR. KUTSCHER u. M. SCHENCK, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 2928 (1904); J. SEEMANN, Centr. Physiol., Bd. XVIII, p. 285 (1904). Hefenukleinsäure: KUTSCHER u. SEEMANN, ibid., Bd. XVII, p. 715 (1904). — 8) PAAL u. SCHILLING, Chem.-Zeitg., Bd. XIX, p. 1487 (1895). — 9) DANILEWSKY, Ber. chem. Ges, Bd. XI, p. 1257 (1878). — 10) FR. N. SCHULZ u. COUVREUR, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIX, p. 86 (1899); Münchn. med. Wochenschr., 1900, p. 1521. Dort auch die frühere einschlägige Literatur.

oxyd gewinnen. Dieses „Oxyprotein" hat sauren Charakter, enthält um 2,6 Proz. O mehr als das natürliche Eiweiß und gibt alle Gruppenreaktionen des Eiweiß. Bei der Oxydation von Eiweißstoffen mit H_2O_2 und $Fe_2(SO_4)_3$ entsteht Aceton [BLUMENTHAL und NEUBERG, ORGLER[1])]. Blausäure fand PLIMMER[2]) als Oxydationsprodukt verschiedener Eiweißsubstanzen, wenn letztere mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Wasser, konzentrierter HNO_3 und konzentrierter H_2SO_4, oder mit Chromsäuremischung behandelt wurden. Da aus den verschiedenen Aminosäuren nur sehr geringe Mengen CNH durch die gleiche Behandlung gewonnen werden konnten, so ist die Quelle der Blausäurebildung noch näher festzustellen. Kasein lieferte im Mittel 0,74 Proz., Fibrin 0,56 Proz., Wittepepton 0,53 Proz., Ovalbumin 0,6 Proz., Gelatine 0,2 Proz.

Ein Nitroeiweiß herzustellen gelang v. FÜRTH[3]), nachdem LOEW[4]) nur weitergehenden Eiweißabbau bei Salpetersäureeinwirkung erreicht hatte. Das FÜRTHsche „Nitrokasein" gab keine MILLONsche Reaktion, enthielt aber noch die Indol liefernde Gruppe (Skatolaminoessigsäure).

Über ein Benzoyleiweiß aus Wittepepton (Albumosen) berichtete SCHRÖTTER[5]), während Einführung von Phenylgruppen in Eiweiß SHIMADA[6]) gelungen ist. Die Einwirkung der Halogenelemente auf Eiweißstoffe ist von zahlreichen Seiten in Angriff genommen worden und gehört zu den wichtigsten methodischen Hilfsmitteln der Eiweißchemie. Chlor und Brom wirken schon in der Kälte auf Eiweiß ein, Jod bei Temperaturen von 40°. Übereinstimmend hat sich insbesondere eine Wirkung auf die Tyrosinreste des Eiweiß (Halogensubstitution) ergeben.

Nachdem bereits MULDER[7]) die Einwirkung von Chlor auf Eiweiß studiert hatte, haben in neuerer Zeit HABERMANN und EHRENFELD, sowie PANZER[8]) die Chlorierung des Kaseins und die Abbauprodukte des Chlorkasein näher untersucht. Chlorkasein gibt keine IHL-MOLISCHsche, keine MILLONsche Reaktion und keine Probe nach ADAMKIEWICZ. Tyrosin fehlt unter seinen Hydratationsprodukten.

Ähnlich verhält sich das bromierte Eiweiß, welches O. LOEW[9]) dargestellt hat und über dessen Eigenschaften HOPKINS und PINKUS[10]) berichteten. Nach VAUBEL[11]) vermögen ungespaltene Eiweißstoffe im Maximum 6—7 Proz. Jod, 4—5 Proz. Brom, 2—3 Proz. Chlor und 1 Proz. Fluor aufzunehmen. Bromjod fällt nach MOUNEYRAT[12]) alle Eiweißstoffe, inklusive Peptone als Bromjodverbindungen, nicht aber die Monaminosäuren.

Am besten studiert und am interessantesten sind die jodierten Eiweißkörper. Man kennt auch natürliche jodhaltige Eiweißsubstanzen,

---

1) BLUMENTHAL u. NEUBERG, Deutsche med. Wochenschr., 1901, Bd. XXVII, p. 6; A. ORGLER, Hofmeisters Beitr., Bd. I, p. 583 (1902). — 2) R. H. A. PLIMMER, Journ. of Physiol., Vol. XXXI, p. 65 (1904). — 3) O. v. FÜRTH, Einwirkung v. HNO_3 auf Eiweißstoffe, Straßburg, Habil.-Schr., 1899. — 4) O. LOEW, Journ. prakt. Chem., Bd. III, p. 180 (1871); Bd. V, p. 433 (1872). — 5) SCHRÖTTER, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 1950 (1889). — 6) M. SHIMADA, Chem. Centr., 1897. Bd. I, p. 929. — 7) MULDER, Journ. prakt. Chem., Bd. XX, p. 340 (1840). 8) HABERMANN u. EHRENFELD, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXII, p. 467 (1901); EHRENFELD, Bd. XXXIV, p. 566 (1902); PANZER, Bd. XXXIII, p. 131 595 (1901); Bd. XXXIV, p. 66 (1902). Ferner W. VAUBEL, Chem.-Ztg., Bd. XXIII, p. 82 (1899); F. BLUM u. VAUBEL, Journ. prakt. Chem., Bd. LVI, p. 393; Bd. LVII, p. 365 (1898); HOPKINS, Ber. chem. Ges., Bd. XXX (II), p. 1860 (1897). — 9) O. LOEW, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXI, p. 138 (1885); Chem.-Ztg., Bd. XXI, p. 264 (1897). — 10) HOPKINS u. PINKUS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 1311 (1898). — 11) VAUBEL, l. c. u. Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XL, p. 470 (1901). — 12) MOUNEYRAT, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 1470 (1903).

vor allem das von BAUMANN[1]) entdeckte Thyreoglobulin der Schilddrüse, das Jodospongin [HUNDESHAGEN, HARNACK[2])] aus dem Badeschwamm, und das Korallenkeratin Gorgonin [DRECHSEL, HENZE[3])]; es könnte sein, daß in Meeresalgen ebenfalls Jodeiweißverbindungen vorkommen[4]).

Künstliches Jodeiweiß wurde von LIEBRECHT, HOPKINS, BLUM und VAUBEL näher studiert und besonders durch HOFMEISTER und KURAJEFF[5]) in seinen wesentlichen Eigenschaften gekennzeichnet. Wie durch Chlor, so wird auch durch Jod das Eiweißmolekül nicht intakt gelassen, doch auch nicht tiefgreifend verändert. Jodeiweiß gibt nicht mehr die Schwärzung von alkalischer Bleilösung, sowie nicht mehr die Reaktionen von MILLON und ADAMKIEWICZ. Es treten nach HOFMEISTER zwei Atome J auf 1 Atom Schwefel in das Eiweiß ein. Die Bindung des J dürfte nach OSWALD weder ausschließlich durch den Tyrosinkomplex, noch ausschließlich an den Indol liefernden Komplex erfolgen, sondern auch durch die Phenylalaninreste. Vielleicht sind aber doch nur aromatische Gruppen an der Jodbindung beteiligt.

§ 5.

Die eiweißartigen Spaltungsprodukte der Proteinsubstanzen: Albumosen und Peptone. Polypeptide oder komplexe Aminosäuren. Ansichten über die Konstitution der Eiweißstoffe.

Für das Studium der beim stufenweisen Abbau der Eiweißsubstanzen als intermediäre Produkte entstehenden Stoffe ist die Hydrolyse der Proteinstoffe durch verdünnte Mineralsäuren wenig geeignet, weil sich größtenteils der Zerfall in die Endprodukte relativ sehr bald einstellt. Hier bietet vielmehr die Anwendung der fermentativen Hydrolyse erhebliche Vorteile, weil manche Enzyme die Eiweißstoffe erst nach sehr langer Zeit bis zu Aminosäuren aufspalten, aber sehr bald große Mengen von eiweißartigen Zwischenprodukten liefern, neben welchen jedoch auch, wie Forschungen der neuesten Zeit ergeben haben, wahrscheinlich zusammengesetzte Aminosäuren auftreten, die als Vorstufe des Zerfalls zu den Endprodukten zu betrachten sind. Unsere Kenntnisse von dem Fortgange der enzymatischen Eiweißhydrolyse sind noch sehr gering, und gerade gegenwärtig ist dieses Kapitel der Eiweißchemie in so lebhafter Umwälzung begriffen, daß es sehr schwierig ist ein Bild jener Tatsachen, welche auf längere Zeit hinaus als gesichert zu betrachten sind, zu entwerfen. Gänzlich lückenhaft ist schließlich das, was bezüglich der Konstitution der Eiweißsubstanzen bekannt ist; erst in jüngster Zeit sind die ersten Ansätze zu einer rationellen Erforschung derselben geschaffen worden.

---

1) BAUMANN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXI, p. 319, 481 (1896); Bd. XXII, p. 1 (1896); OSWALD, Bd. XXVII, p. 14 (1899); Bd. XXXII, p. 121 (1901); Hofmeisters Beitr., Bd. II, p. 545 (1902). — 2) HARNACK, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIV, p. 412 (1898); HUNDESHAGEN, Zeitschr. angew. Chem., 1895, p. 473. — 3) DRECHSEL, Zeitschr. Biolog., Bd. XXXIII, p. 90 (1896); HENZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVIII, p. 60 (1903). — 4) Vgl. hierzu einige Angaben von ESCHLE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIII, p. 30 (1897). — 5) F. HOFMEISTER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIV, p. 159 (1897); KURAJEFF, Bd. XXVI, p. 462 (1899), ferner SCHMIDT, Bd. XXXIV, p. 55 (1901); Bd. XXXV, p. 386 (1902); Bd. XXXVI, p. 343 (1902); Bd. XXXVII, p. 350 (1903); OSWALD, Hofmeisters Beitr., Bd. III, p. 391, 514 (1903).

Aus dem Gesagten folgt, daß das Studium des stufenweisen Eiweißabbaues[1]) größtenteils mit dem Studium der „Verdauung" der natürlichen Proteine durch die fermenthaltigen Sekrete des Tierkörpers, unter denen der Magensaft und das Sekret der Pankreasdrüse den vornehmsten Rang einnimmt, sowie durch proteolytisch wirkende pflanzliche Enzyme (Bakterienenzyme, Papayaenzym, Nepenthesenzym) sich deckt. Bald nach der Auffindung des proteolytisch wirksamen Agens im Magensafte begann man sich der Untersuchung der durch die Pepsineinwirkung auf Eiweiß entstehenden Stoffe zuzuwenden. Die Gesamtheit der hierbei auftretenden Produkte, welche wohl noch Eiweißreaktionen zeigen, aber bereits deutliche Verschiedenheiten vom natürlichen Eiweiß aufweisen, nannte LEHMANN[2]) 1853 „Peptone". In späterer Zeit setzte W. KÜHNE mit seinen Mitarbeitern große Arbeit und Sorgfalt in die Bearbeitung dieser Produkte, und suchte durch möglichst sichere Methoden zwei Gruppen unter den Verdauungsprodukten zu trennen: die nicht koagulablen, aussalzbaren, noch geringes Diffusionsvermögen zeigenden Albumosen und die hiervon durch den Mangel an Aussalzbarkeit [selbst durch $(NH_4)_2SO_4$] und die ziemlich große Diffusionsfähigkeit unterschiedenen, noch in starkem Alkohol löslichen Peptone im engeren Sinne. Letztere sollten durch Pankreasenzym sowohl als durch Säuren direkt in Aminosäuren aufgespalten werden. Durch die gegenwärtig noch von ihrem Abschlusse weit entfernten Untersuchungen von F. HOFMEISTER und seiner Schule über die Albumosen, und die Forschungen von E. FISCHER über komplexe Aminosäuren haben KÜHNES Auffassungen eine so große Erweiterung und Modifikation erfahren, daß sie kaum mehr als erste Grundlagen unserer derzeitigen Kenntnisse dienen können, und in extenso hier nicht mehr referiert zn werden brauchen. Auch ist das Bild, welches wir uns von dem Totalverlauf des hydrolytischen Eiweißzerfalls machen müssen, gewiß weit entfernt von der früher gelehrten Meinung, daß das Eiweißmolekül successive erst Albumosen, sodann durch Zerfall der letzteren Peptone, und schließlich durch den Peptonzerfall Aminosäuren liefert. Vielmehr werden wir gemäß den Erfahrungen HOFMEISTERS anzunehmen haben, daß schon vom ersten Beginne der Hydrolyse an relativ einfache. keine Biuretreaktion mehr zeigende Produkte auftreten, welche weder Albumosen noch Peptone mehr sind. daß ferner unter den Albumosen verschieden komplizierte und verschieden aufgebaute Produkte während des ganzen Spaltungsverlaufes auftreten. Der Begriff der Peptone endlich ist heute kaum bestimmbar und birgt sicher eine ganze Kette von verschieden konstituierten Zwischenstufen zwischen Eiweiß und Aminosäuren. Der Block des Eiweißmoleküls zerfällt demnach nicht, einem Teilungsgesetze gehorchend, succedan in immer kleinere Stücke, sondern liefert von Anfang an Trümmer der verschiedensten Größe und Beschaffenheit.

Bei der Verdauung von gelöstem Eiweiß mit Pepsinsalzsäure kann man sich leicht davon überzeugen, daß im ersten Beginne der Einwirkung des Enzyms nach Neutralisation der Säure ein Niederschlag entsteht. Säuren allein zeigen bei ihrer Einwirkung auf Eiweiß denselben Erfolg. MEISSNER[3]) bezeichnete diese Substanz als „Parapepton".

---

1) Vgl. hierzu besonders die Darstellung aus der Feder HOFMEISTERS in Ergebnisse d. Physiologie, 1. Jahrg. (1902), Bd. I, p. 778. — 2) LEHMANN, Lehrb. d. physiol. Chem., 2. Aufl. (1853). Bd. I, p. 318. — 3) G. MEISSNER, Zeitschr. ration. Mediz., 1859; BRÜCKE, Wien. Akad., Bd. XXXVII, p. 131 (1859).

Sie ist identisch mit dem aus Muskeleiweiß durch Säureeinwirkung sehr leicht entstehenden Syntonin. Man faßt diese Substanzen allgemein als Produkte der Säureeinwirkung auf Eiweiß: Acidalbumine[1]) zuzusammen. Der Begriff der Acidalbumine ist heute durchaus noch kein geklärter. Man hat es in ihnen teilweise ganz gewiß mit hydrolytischen Abbauprodukten der natürlichen Eiweißsubstanzen zu tun. Alkalien wirken auf Eiweiß noch viel rascher ein. Ihre Einwirkungsprodukte wurden als Alkalialbuminate bezeichnet. Viele Eiweißstoffe gehen schon bei gewöhnlicher Temperatur durch verdünnte Alkalien in Alkalialbuminate über, und teilweise zeigt die Ammoniakentwicklung bereits das Einhergehen von Spaltungsprozessen eingreifender Art an. Während die Einwirkungsprodukte der Säuren auf Eiweißstoffe unlösliche Stoffe sind (die bekannte empfindliche Niederschlagsprobe von Eiweiß mit Salpetersäure bietet ein Beispiel), sind die Ätzalkalialbuminate in Wasser leicht lösliche Produkte; weniger löslich sind die Erdalkalialbuminate. Die Niederschläge der Eiweißstoffe mit Schwermetallsalzen einfach als Eiweißsalze zu bezeichnen, ist gewiß nicht angängig, wie schon oben hervorgehoben wurde. Hier ist die Natur der Niederschläge als Aussalzung, salzartige Verbindung oder Spaltungsprodukt größtenteils noch unklar. Höher konzentrierte Ätzalkalien bilden mit Eiweißlösungen steife Gallerten[2]).

Verschiedene Beobachtungen deuten darauf hin, daß das Molekulargewicht der „Acidalbumine" und Albuminate ein kleineres ist als das des genuinen Eiweiß. Dafür sprechen die von Harnack[3]) für sein „aschefreies Albumin", welches als Acidalbumin anzusehen ist, ermittelten Zahlen, auch ist der Verbrennungswert von Acidalbumin bereits etwas geringer[4]). Daß neben Acidalbumin durch die hydrolytisch wirkenden Agentien bereits Albumosen und einfacher gebaute Produkte abgespalten werden, dürfte durch manche Beobachtungen aus dem Hofmeisterschen Laboratorium als festgestellt betrachtet werden können; doch ist über diese Produkte noch nichts Sicheres bekannt, wie überhaupt die Kenntnis über den Beginn der Eiweißhydrolyse noch recht gering ist. Nach den Erfahrungen von Zunz[5]) ist die Bildung von Acidalbumin gewiß kein notwendiger intermediärer Prozeß für die Abspaltung von Albumosen. Auch findet sich als Acidalbumin stets nur ein relativ kleiner Teil des Gesamtstickstoffes vor, stets unter 10 Proz., während die zu Beginn der Verdauung auftretende Albumosenmenge bereits eine sehr bedeutende ist.

Erwähnt sei, daß Osborne[6]) als „Edestan" ein in Salzlösungen unlösliches Derivat des Edestins beschrieben hat, welches durch sehr geringe Einwirkung von Wasserstoffionen aus Edestin hervorgeht, und das er für das erste Produkt jener Hydrolyse hält, die zur Acidalbuminbildung führt. Ob im Sinne der Ausführungen Osbornes dieses und

---

1) Benennung v. Panum, Ann. chim. phys. (3), Vol. XXXVII, p. 237 (1853). — 2) Vgl. Michailow, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, ref. p. 555; Chem. C., 1888, Bd. II, p. 1621. — 3) Harnack, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. V, p. 198; Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 3046 (1889); Bd. XXIII, p. 3745; Bd. XXV, p. 204 (1892); Bülow, Pflüg. Arch., Bd. LVIII, p. 207 (1894); Werigo, ibid., Bd. XLVIII, p. 127 (1891). — 4) Stohmann u. Langbein, Journ. prakt. Chem., Bd. XLIV, p. 336 (1891). Über Albuminat vgl. Schmiedeberg, Arch. exp. Path., Bd. XXXIX, p. 1 (1897). — 5) Zunz, Hofmeisters Beitr., Bd. II, p. 435 (1902); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVIII, p. 132 (1899). — 6) Osborne, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIII, p. 225 (1901).

analoge Proteinderivate, die OSBORNE als „Proteane" bezeichnet, wirklich mit der Erscheinung des Unlöslichwerdens von Globulinen bei lange dauernder Berührung mit Wasser [WEYL, STARKE[1]] in naher Beziehung steht, halte ich nicht für völlig sicher.

Als Albumosen definierten KÜHNE und CHITTENDEN[2]) den ganzen Komplex von Verdauungsprodukten, welche mit Salzlösungen, mindestens noch mit Ammonsulfat aussalzbar sind, und sich vom genuinen Eiweiß durch Mangel an Koagulationsfähigkeit unterscheiden. KÜHNES Mitarbeiter CHITTENDEN schlug vor, die aus den differenten Proteinen hervorgehenden Albumosen entsprechend dem Namen des Eiweißstoffes als Globulosen, Vitellosen etc. zu bezeichnen und als allgemeine Benennung die Gruppenbezeichnung „Proteosen" zu gebrauchen. KÜHNE war der Ansicht, daß die Albumosen erst über das Zwischenstadium des Acidalbumins aus Eiweiß entstehen. Nach den Studien von F. GOLDSCHMIDT[3]), MAAS[4]) und besonders ZUNZ[5]) ist es jedoch nicht mehr möglich an dieser Vorstellung festzuhalten, und man muß annehmen, daß gleichzeitig oder selbst vor dem Auftreten von Acidalbumin reichlich Albumosen abgespalten werden.

Die von KÜHNE, CHITTENDEN und NEUMEISTER[6]) begründete und bis vor kurzer Zeit herrschende Ansicht war die, daß sich unter den Albumosen zwei Produkte unterscheiden lassen, welche stufenweise entstehenden Abbauprodukten entsprechen. Die eine durch Kochsalz und $MgSO_4$ fällbare Fraktion wurde als „primäre Albumosen" bezeichnet. KÜHNE gelang es, dieselbe zu trennen: 1. in die durch festes Kochsalz im Überschuß fällbare, doch erst bei Essigsäurezusatz vollständig abzuscheidende, in kaltem und heißem Wasser lösliche Protalbumose; 2. in die in kaltem und heißem Wasser unlösliche, in verdünntem und konzentriertem Salzwasser lösliche und daraus durch Ausdialysieren fällbare Heteroalbumose. Beide Albumosen sollten im weiteren Verlaufe der Verdauung die durch NaCl nicht fällbaren, jedoch durch Sättigung mit Ammonsulfat aussalzbaren Deuteroalbumosen liefern, deren weitere Sonderung jedoch nicht mehr möglich war. Als „Dysalbumose" bezeichnete KÜHNE eine in Neutralsalzen unlösliche Modifikation, welche aus Heteroalbumose beim Trocknen oder bei längerem Kontakt mit Wasser entsteht.

Es ist jedoch als erwiesen anzunehmen, daß auch auf dem Gebiete der Albumosen eine derartige stufenweise Entstehung, wie sie KÜHNE und NEUMEISTER schilderten, dem wahren Sachverhalte nicht entspricht. Darüber haben die Arbeiten von E. P. PICK[7]) und ZUNZ[8]) aus dem Laboratorium HOFMEISTERS Aufklärungen gebracht. Diesen Forschern verdanken wir aber auch die erste Kenntnis von der verschiedenen Zusammensetzung und Konstitution der Albumosen, sowie den Nachweis, daß die Zahl der als Albumosen zu bezeichnenden

1) WEYL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. I, p. 72 (1877) „Albuminat". STARKE, Zeitschr. Biol., Bd. XXII, p. 425. — 2) KÜHNE u. CHITTENDEN, Zeitschr. Biol., Bd. XX, p. 11 (1884). — 3) F. GOLDSCHMIDT, Dissert. Straßburg, 1898. — 4) O. MAAS, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXX, p. 61 (1900). — 5) S. Anm. 5, p. 39. — 6) Vgl. NEUMEISTER, Lehrb. d. physiol. Chem., 2. Aufl., p. 230. — 7) E. P. PICK, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIV, p. 246 (1897); Bd. XXVIII, p. 219 (1899); Hofmeisters Beitr., Bd. II, p. 481 (1902). Mit Albumosentrennung haben sich in neuester Zeit auch befaßt: SCHRÖTTER, Mon. Chem., Bd. XVI, p. 609 (1895); Bd. XVII, p. 119 (1896); ČERNY, Pflüg. Arch., Bd. LXXXVII, p. 614 (1901). — 8) S. Anm. 5, p. 39.

Hydratationsprodukte der Eiweißstoffe viel größer ist, als man früher angenommen hatte. Es ergab sich schließlich, daß die einzelnen Albumosen beim Aufbau der verschiedenen Eiweißstoffe verschieden großen Anteil haben.

PICK trennte durch Halbsättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ aus der (wesentlich aus Fibrinalbumosen bestehenden) Lösung von „WITTEschem Pepton“ die im Niederschlage enthaltenen Hetero- und Protalbumose von den in Lösung verbleibenden Deuteroalbumosen ab. Hetero- und Protalbumose ließen sich durch Dialyse oder fraktionierte Alkoholfällung trennen. Aus der Lösung der Deuteroalbumosen wurden durch fraktionierte $(NH_4)_2SO_4$-Fällung drei Fraktionen gewonnen:

A. Fällbar bei 62 Proz. $(NH_4)_2SO_4$. Zeigt sehr starke Schwefelbleireaktion. Mit Alkohol ließ sich eine fast 3 Proz. Schwefel enthaltende Albumose („Thioalbumose“ PICKS) fällen, welche allem Anschein nach viele Cysteinreste enthält. Sie gibt positive Biuretprobe und MILLONsche Reaktion, aber keine α-Naphtholprobe. Eine zweite S-arme Albumose bleibt nach Ausfällung der Thioalbumose in Lösung.

B. Fällbar bei Ganzsättigung und neutraler Reaktion. Fraktionierte Alkoholfällung ergab 5 Albumosenfraktionen. Von besonderem Interesse ist darunter die in 60—70-proz. Alkohol unlösliche „Glukoalbumose“. Sie gibt eine sehr starke α-Naphtholreaktion, ist N-ärmer als die meisten anderen Fraktionen; Biuretprobe, MILLONsche Reaktion fallen positiv aus. Man nimmt an, daß in dieser Albumose die Kohlenhydratgruppen des Eiweiß abgespalten werden, da alle anderen Fraktionen die Naphtholprobe nicht geben.

C. Fällbar bei Ganzsättigung nach vorsichtigem Ansäuern mit salzgesättigter H_2SO_4. Enthält eine alkohollösliche Albumose, welche sehr starke Xanthoproteinreaktion gibt, jedoch weder die MILLONsche Reaktion noch Schwefelbleiprobe zeigt.

Ebenso wie die als Deuteroalbumosen zusammengefaßten Albumosen zeigen auch die Heteroalbumose und Protalbumose wohl ähnliche elementare Zusammensetzung, jedoch namhafte Differenzen hinsichtlich ihrer Reaktionen und Spaltungsprodukte.

Heteroalbumose enthält weit mehr Diamino-N (bis 39 Proz.) als Protalbumose [25 Proz.[1])], sie liefert bei der Hydrolyse sehr viel Leucin und Glykokoll, jedoch nur sehr wenig Tyrosin und (bei der Kalischmelze) Indol.

Protalbumose liefert bei der Hydrolyse kein Glykokoll, wenig Leucin, aber sehr reichlich Tyrosin und bei der Kalischmelze viel Indol und Skatol. Sie gibt so wenig wie die Heteroalbumose bei der Hydrolyse Glukosamin.

Aus diesen Daten folgt, daß die Kohlenhydratalbumose weder aus der Hetero- noch aus der Protalbumose sekundär entstehen dürfte; diese Albumose ist daher wohl den primär auftretenden Albumosen zuzurechnen. Ob allerdings PICKS Glukoalbumose mit der primären „Kohlenhydratalbumose“ direkt identisch ist, wurde nicht bewiesen. Daß der Kohlenhydratkomplex des Eiweiß in einer primär entstehenden Albumose abgespalten wird, geht übrigens auch aus den Untersuchungen von ZUNZ hervor, welcher sich der Aussalzung mit $ZnSO_4$ bediente[2]).

---

1) Vgl. hierzu auch HASLAM, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXII, p. 54 (1901). — 2) Zu dieser Methode: A. BÖMER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXXIV, p. 562 (1895).

Die genannten Albumosen wurden nun bei der Hydrolyse der verschiedensten Eiweißstoffe erhalten, und man hat es aller Wahrscheinlichkeit nach mit allgemein wichtigen „Bausteinen des Eiweißmoleküls" zu tun. Auch wissen wir bereits aus einer Anzahl von Arbeiten, daß verschiedene Methoden der Hydrolyse die gleichen Albumosenfraktionen liefern, wie die Pepsin-HCl-Hydrolyse. Interessant ist auch die zuerst von ALEXANDER[1]) angegebene Tatsache, daß das Kuhmilchkasein nur sehr wenig, vielleicht nur durch Beimengungen gelieferte Heteroproteose ergibt. Nach PICK scheinen auch bei den alkohollöslichen Samenproteiden Beziehungen zu den Protalbumosen nicht ausgeschlossen zu sein. Man wird daran denken müssen, daß einzelne Hauptalbumosen bei bestimmten Eiweißstoffen sehr prävalieren oder sehr zurücktreten, ja vielleicht selbst fehlen können.

Bezüglich der Säurehydrolyse der Eiweißstoffe wurde durch GOLDSCHMIDT[2]) die völlige Übereinstimmung mit der Pepsinhydrolyse dargetan. Lehrreiche Vergleiche der bei der Alkalihydrolyse entstehenden Produkte mit anderen Hydrolysen finden sich bei MAAS[3]) und PAAL[4]). Durch die ungleich stärkere Abspaltung von Schwefel (als SH_2) und Ammoniak erhält die Alkalihydrolyse einen etwas verschiedenen Charakter. Einige Autoren haben deshalb in Abrede gestellt, daß es sich um reine Hydrolyse handle[5]). MAAS beschrieb eine eigenartige in Alkohol lösliche, aber in Wasser unlösliche Albumose, die er als Alkalialbumose bezeichnete. Ihre Stellung zu den anderen Albumosen ist noch nicht geklärt. Die Hydrolyse von Eiweiß durch überhitzten Wasserdampf wurde von mehreren Autoren[6]), zuletzt besonders von NEUMEISTER[7]) und SALKOWSKI[8]) studiert. NEUMEISTER nannte die hierbei erhaltenen Albumosen „Atmidalbumosen". Die Eiweißhydrolyse durch Papayotin soll nach NEUMEISTER den Atmidalbumosen ganz ähnliche Produkte liefern. Die von KÜHNE[9]) aus Tuberkelbacillennährböden beschriebene „Akroalbumose" ist nicht näher bekannt.

Die Reaktionen der Albumosen hat NEUMEISTER[10]) sorgfältig zusammengestellt. Die Albumosen geben die typischen Eiweißreaktionen sämtlich, werden jedoch unvollständig durch die Fällungsmittel niedergeschlagen und die Niederschläge lösen sich (z. B. der Ferrocyankali-Essigsäureniederschlag) beim Erhitzen auf, um beim Erkalten der Probe wieder auszufallen. Besonders die Deuteroalbumosen zeigen die Fällungsreaktionen stark vermindert. Das Molekulargewicht der Albumosen ist bedeutend geringer anzunehmen als beim genuinen Eiweiß; SABANEJEFF[11]) hat hierüber einige Angaben mitgeteilt. Erwähnt sei, daß es an Berichten über kristallinische Albumosen nicht fehlt[12]), doch sind solche Albumosen von pflanzlichen Proteinen noch nicht bekannt geworden.

---

1) F. ALEXANDER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXV, p. 411 (1898). — 2) S. Anm. 3, p. 40. — 3) S. Anm. 4, p. 40. — 4) PAAL, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 2192 (1902). — 5) Vgl. SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Path., Bd. XXXIX, p. 57. Auch DENNSTEDT, Chem.-Ztg., Bd. XXV, p. 814 (1901). — 6) GABRIEL, Landw. Jahrb., Bd. XXXVII, p. 335 (1889); DENAEYER, Chem. C., 1891, Bd. I, p. 509. — 7) NEUMEISTER, Zeitschr. Biol., Bd. XXVI, p. 57 (1890); Bd. XXXVI, p. 420 (1898). — 8) SALKOWSKI, ibid., Bd. XXXIV, p. 190 (1896); Bd. XXXVII, p. 404 (1899). — 9) KÜHNE, ibid., Bd. XXX, p. 221 (1894); FOLIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXV, p. 152 (1898). — 10) NEUMEISTER, Zeitschr. Biol., Bd. XXVI, p. 324 (1890). — 11) A. SABANEJEFF, Chem. C., 1893, Bd. II, p. 212. — 12) Vgl. z. B. GRUTTERINK u. DE GRAAFF, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIV, p. 393 (1901).

Der Begriff der Peptone wurde, wie erwähnt, von KÜHNE auf jene Eiweißverdauungsprodukte eingeschränkt, welche nach völliger Sättigung des Verdauungsgemisches mit $(NH_4)_2SO_4$ auch in Lösung bleiben und mindestens noch die Biuretreaktion, eventuell auch andere Eiweißreaktionen geben. Dies ist nur ein kleiner Teil der vordem z. B. von MALY[1]) als „Pepton" bezeichneten Verdauungsprodukte. Die von KÜHNE und CHITTENDEN[2]) als Peptone sensu strictiori zusammengefaßten Verdauungsprodukte werden nach diesen Forschern durch Pepsin-HCl nicht angegriffen; sie werden nur durch Tannin und Jodquecksilberkali vollständig, nahezu vollständig auch durch Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure gefällt; die anderen Alkaloidreagentien geben nur Trübungen. Der Kohlenstoffgehalt der Peptone wurde etwas geringer gefunden als bei den Albumosen [KOSSEL[3])], ihr Molekulargewicht ergab sich als relativ klein [zwischen 3—500 CIAMICIAN[4])]. Eine einheitliche Substanz repräsentiert, wie KÜHNE selbst und PEKELHARING[5]) ausgeführt haben, diese Endfraktion der Pepsinverdauung jedoch nicht.

Das Studium der tryptischen Verdauung führte KÜHNE zu einer Einteilung der Peptone und zu theoretischen Ansichten, welche sich wohl nicht länger aufrecht erhalten lassen werden. Es sollte durch Trypsinwirkung aus den Deuteroalbumosen einmal ein Peptonkomplex entstehen, welcher sehr leicht sofort in Aminosäuren zerfällt („Hemipepton" KÜHNEs) und ferner ein zweiter Peptonkomplex, welcher nur schwer angreifbar ist („Antipepton"). Die Muttersubstanz dieser Komplexe wurde „Amphopepton" genannt, womit wahrscheinlich das bei der Pepsinverdauung entstehende Pepton identisch ist. KÜHNE und CHITTENDEN[6]) fanden besonders viel „Antipepton" bei der Verdauung der Heteroalbumose gebildet, und sie kamen auf Grund dieser Befunde zur Ansicht, daß die „Antigruppen" und „Hemigruppen" bereits bei der Struktur der Albumosen und des Eiweiß eine Rolle spielen. Nun läßt sich aber, wie die Arbeiten von MOROCHOWETZ[7]) und KUTSCHER[8]) ergeben haben, durch tryptische Verdauung schließlich die Spaltung des Eiweiß bis zum völligen Verschwinden der Biuretreaktion fortsetzen; auch ist gezeigt worden, daß das „Antialbumid" und das „Antipepton" KÜHNEs sekundäre Produkte resp. Gemenge verschiedener Hydratationsprodukte darstellen[9]).

Trotz der ungeahnten Mannigfaltigkeit der Albumosenfraktionen ist es den neueren Untersuchern der Peptone nicht gelungen, eine ähnliche Mannigfaltigkeit auch für die Peptone zu konstatieren. Daß das Amphopepton oder Pepsinpepton aus mindestens zwei peptonartigen Fraktionen besteht, haben die Arbeiten von PICK, FRÄNKEL und LANGSTEIN[10]) ergeben. SIEGFRIED[11]) gelang es, aus dem Trypsin-Fibrinver-

1) MALY, Journ. prakt. Chem., 1875, p. 97. — 2) KÜHNE u. CHITTENDEN, Zeitschr. Biol., Bd. XXII, p. 423 (1897); Bd. XXIX, p. 1 (1893). — 3) KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. III, p. 58 (1879). — 4) G. CIAMICIAN u. ZANETTI, Chem. C., 1892, Bd. II, p. 47. — 5) PEKELHARING, Centralblatt f. Physiol., Bd. VII, p. 43 (1893). — 6) KÜHNE u. CHITTENDEN, Zeitschr. Biolog., Bd. XIX, p. 159 (1884). — 7) MOROCHOWETZ, Petersburger med. Wochenschrift, 1886, p. 135. — 8) KUTSCHER, Endprodukte der Trypsinverdauung, 1899. — 9) KUTSCHER, l. c.; ROTARSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVIII, p. 552 (1903). — 10) FRÄNKEL u. LANGSTEIN, Mon. Chem., Bd. XXII, p. 335 (1901). Über Peptone ferner L. LANGSTEIN, Biochem. Centr., Bd. II, No. 4 (1903). Peptone aus Legumin: D. PRIANISCHNIKOW, Landw. Versuchsstat., Bd. LX, p. 27 (1904). — 11) SIEGFRIED, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2851, 3564 (1900); P. MÜHLE, Chem. Centr.,

dauungsgemische zwei Peptone zu isolieren, die er näher untersuchte und als einbasische Säuren von relativ einfacher Zusammensetzung erkannte. Sein α-Pepton (die Bezeichnung „Antipepton", welche SIEGFRIED fortführt, ist wohl besser aufzugeben) war $C_{10}H_{17}N_3O_5$, das β-Pepton $C_{11}N_3H_{19}O_5$ (einfachste Formel). Hiervon sind nach SIEGFRIED[1]) verschieden die beiden durch Pepsin aus Fibrin erhaltenen Peptone, ferner auch die peptischen und tryptischen Leim (Glutin)-Peptone. Man kennt sowohl S-haltige als S-freie Peptonfraktionen, auch die MILLONsche Reaktion geben nicht mehr alle Peptone; die meisten zeigen keine α-Naphtholprobe.

Als Peptoide kann man mit HOFMEISTER die im weiteren Verlaufe der Eiweißhydrolyse auftretenden, aus den Peptonen und neben den Peptonen entstehenden, in ihrem Bau den Peptonen vergleichbaren doch keine Biuretreaktion gebenden Produkte zusammenfassen. Über diese Substanzen sind erst in letzter Zeit die ersten Tatsachen bekannt geworden, so durch ZUNZ, LAWROW und PFAUNDLER[2]). Neuestens gelang es SIEGFRIED[3]) aus dem Trypsin-Glutinpepton durch Hydrolyse eine Base $C_{21}H_{39}N_9O_8$ zu gewinnen, die er als „Glutokyrin" bezeichnete und für die er die Zusammensetzung 1 Mol. Arginin + 1 Mol. Lysin + 1 Mol. Glutaminsäure + 1 Mol. Glykokoll — 4 H_2O vermutet. Einen weiteren Vertreter dieser als „Protokyrine" bezeichneten Klasse von Eiweiß-Abbauprodukten gewann SIEGFRIED[4]) aus Kasein. Das Kaseinokyrin gibt keine so rote Biuretreaktion wie die durch Enzyme entstehenden Peptone. Beide Protokyrine geben mit Säuren gut kristallisierende Salze. Von großem Interesse sind jedoch besonders die neuesten noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen von E. FISCHER und ABDERHALDEN[5]), welche zeigten, daß bei der tryptischen Kaseinhydrolyse α-Pyrrolidinkarbonsäure und Phenylalanin nicht direkt entstehen, sondern ein von FISCHER seinen „Polypeptiden" zugezähltes Produkt, welches mit Phosphorwolframsäure leicht fällbar ist und erst bei der HCl-Hydrolyse reichlich α-Pyrrolidinkarbonsäure, Phenylalanin, Leucin, Alanin, Glutaminsäure und Asparaginsäure liefert; ein ähnliches Resultat ergab auch die Untersuchung mehrerer anderer Eiweißstoffe (auch Edestin).

Schon früher war es FISCHER und BERGELL[6]) gelungen, bei der Hydrolyse des Seidenfibroins eine Aminosäure zu erhalten, welche bei totaler Hydrolyse Glykokoll und Alanin gab und ihrem ganzen Verhalten nach ein „Dipeptid" nach FISCHERs Nomenklatur, und zwar eine Verbindung von Glykokoll und Alanin zu sein schien. Um die Kenntnis dieser für die Eiweißchemie ungemein wichtigen gekoppelten Amino-

---

1901, Bd. I, p. 1205. Auch PAAL, ibid., p. 1338; SIEGFRIED, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXV, p. 164 (1902); F. MÜLLER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVIII, p. 265 (1903); SIEGFRIED, Verhandl. Naturf.-Vers. Karlsbad, Bd. II, (1), p. 51 (1902).

1) Vgl. BOCKEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVIII, p. 289 (1903); SCHEERMESSER, ibid., Bd. XXXVII, p. 363 (1902); KRÜGER, ibid, Bd. XXXVIII, p. 320; SIEGFRIED, ibid., Bd. XXXVIII, p. 259. — 2) ZUNZ, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVIII, p. 132 (1899); LAWROW, ibid., Bd. XXVI, p. 513 (1898); M. PFAUNDLER, ibid., Bd. XXX, p. 90 (1900). Vgl. auch LANGSTEIN, Hofmeisters Beiträge, Bd. I, p. 507 (1902). — 3) SIEGFRIED, Berichte math.-phys. Kl. sächs. Gesellschaft d. Wiss. Leipzig, 2. März, 1903. — 4) M. SIEGFRIED, Ber. sächs. Ges. Wiss. Leipzig, 1904, p. 117; Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIII, p. 44 (1904). — 5) FISCHER u. ABDERHALDEN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIX, p. 81 (1903); Bd. XL, p. 215 (1903). — 6) FISCHER u. BERGELL, Chem.-Ztg., 1902, No. 80; Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 2592 (1903).

säuren hat sich FISCHER[1]) die größten Verdienste erworben und zahlreiche Vertreter dieser von ihm allgemein als Polypeptide bezeichneten Klasse synthetisch dargestellt. Bisher sind Di-, Tri-, Tetra- und Pentapeptide in verschiedenen Kombinationen gemischt dargestellt worden. Die Bindung der Aminosäurereste geschieht bei den Polypeptiden nach Art der Säureamide, z. B. Leucylglycylglycin:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\Big> CH \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot CO - NHCH_2CO \cdot NHCH_2CO \cdot OH$$

Wie die Versuche von ABDERHALDEN und BERGELL[2]) gezeigt haben, werden die Polypeptidkuppelungen beim Glycylglycin im Tierkörper glatt aufgespalten.

Die Wirkung des Trypsins auf Polypeptide ist nicht gleich. Während FISCHER und BERGELL[3]) die Abkömmlinge des Glycylglycin gegen Pankreasenzym sehr resistent finden, lassen sich die Naphthalinsulfo- und die Carbäthoxylderivate des synthetischen Glycyltyrosin, Glycylleucin und Leucylalanin leicht aufspalten. SCHWARZSCHILD[4]) gibt an, daß die CURTIUSsche Base, welche er für Hexaglycylglycinäthylester hielt, die jedoch nach CURTIUS[5]) letzten Mitteilungen sicher ein Ester der vierfachen normalen Glycylkette ist, durch Trypsin gespalten wird. Die Hippursäure mit der Kuppelung $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$ wird durch Pankreasenzym entgegen den Angaben von BLANK und NENCKI[6]) nicht angegriffen (SCHWARZSCHILD, GULEWITSCH, FISCHER). Auch Acetamid wird nach SCHWARZSCHILD entgegen der Annahme von GONNERMANN[7]) durch Pankreastrypsin nicht verseift.

Gleichzeitig mit E. FISCHER kam F. HOFMEISTER[8]) auf mehr deduktivem Wege zu verwandten Auffassungen über die Art der Verbindung der Kohlenstoffkerne im Eiweißmolekül. Daß die Bindungsform $-CO-NH-\underset{|}{C}=$ in der Eiweißkonstitution eine wichtige Rolle spielt, geht einmal daraus hervor, daß bei Behandlung mit HNO_2 nur wenig N entwickelt wird, hingegen nitrosaminartige Stoffe auftreten; es sind also hauptsächlich Imidgruppen zugegen, nicht NH_2-Gruppen. Ferner ist die für Eiweißstoffe charakteristische Biuretreaktion (rote Färbung mit Kupferoxydsalzen in alkalischer Lösung[9])] nach SCHIFF[10]) für alle Substanzen charakteristisch, welche analog dem Biuret:

---

1) E. FISCHER, Berl. Akad., Bd. XIX, p. 387 (1903); Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 2094, 2106, 2982 (1903); Bd. XXXVII, p. 2486; FISCHER u. U. SUZUKI, ibid., p. 2842; FISCHER, ibid., p. 3062, 3071; H. LEUCHS u. SUZUKI, ibid., p. 3306 (1904); FISCHER u. SUZUKI, ibid., p. 4575; FISCHER u. KOENIGS, ibid., p. 4585. Verbrennungswärme der Polypeptide: FISCHER u. E. WREDE, Berl. Akad., 1904, p. 687. — 2) ABDERHALDEN u. BERGELL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIX, p. 9 (1903). — 3) E. FISCHER u. BERGELL, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 2592 (1903); Bd. XXXVII, p. 3103 (1904). — 4) M. SCHWARZSCHILD, Hofmeisters Beitr., Bd. IV, p. 155 (1903). — 5) TH. CURTIUS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1284 (1904). Die Verbindung ist wohl von den Polypeptiden gänzlich verschieden. — 6) BLANK, Arch. exp. Path., Bd. XX, p. 377; GULEWITSCH, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVII, p. 540, bestritt bereits diese Angaben. — 7) GONNERMANN, Pflüg. Arch., Bd. LXXXIX, p. 493 (1902); Bd. XCV, p. 278 (1903). — 8) F. HOFMEISTER, Naturwiss. Rundschau, 1902, p. 529; Verhandl. Naturforscherges. Karlsbad, 1902, Bd. II, p. 33. Zur Chemie der Verkettung von Aminosäuren ferner TH. CURTIUS, Journ. prakt. Chem., Bd. LXX (1904), p. 57, 137, 195. Vgl. auch S. LEVITES, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIII, p. 202 (1904). — 9) Die Biuretreaktion zuerst bei Eiweiß beobachtet von F. ROSE, Pogg. Ann., Bd. XXVIII, p. 132 (1833); WIEDEMANN, ibid., Bd. LXXIV, p. 67 (1849) sah das gleiche Verhalten bei dem von ihm entdeckten Biuret. Vgl. auch

$$\mathrm{CO}\begin{cases}\mathrm{NH_2} \\ \mathrm{NH} \\ \end{cases}\!\!\!\!\begin{matrix} \\ \\ \end{matrix} \quad \begin{matrix}\mathrm{NH} \\ \mathrm{NH_2}\end{matrix}\!\!\Big\rangle\mathrm{CO}$$

mindestens zwei $CONH_2$-Gruppen an einem C- oder N-Atom oder direkt mit einander vereinigt haben, oder durch eine bis mehrere $CONH_2$-Gruppen in offener Kette vereinigt sind, z. B. Oxamid, Malondiamid, Glycylglycinäthylester und andere Polypeptide. Auch SCHIFFS[1]) Polyaspartsäuren (Kondensationsprodukte des Asparagins) geben nach GRIMAUX[2]) Biuretreaktion. HOFMEISTER denkt sich deshalb die Bindungsweise der Aminosäurekerne im Eiweiß in analoger Weise verwirklicht, z. B. zwischen Leucin und Glutaminsäure nach dem Schema:

$$\begin{array}{ccccccc} -\mathrm{CO} \vdots \mathrm{NH} - & \mathrm{CH} & -\mathrm{CO} \vdots \mathrm{NH} - & \mathrm{CH} & - \mathrm{CO} \vdots \mathrm{NH} - \\ & | & & | & \\ & \mathrm{C_4H_9} & & (\mathrm{CH_2})_2 & \\ & & & | & \\ & \text{(Leucin)} & & \mathrm{COOH} & \\ & & & \text{(Glutaminsäure)} & \end{array}$$

Durch diese Vorstellungen wäre wenigstens die Kuppelung der Aminofettsäurereste im Eiweiß dem Verständnis näher gerückt. Über die Verbindungen der cyklischen, S-haltigen und anderen Gruppen im Eiweiß ist noch gar nichts bekannt.

Aus den vorstehenden Ausführungen erhellt das Maß der Berechtigung, mit welchem die gegenwärtig von den meisten Forschern angenommene Meinung, daß die Kohlenstoffkerne der Aminosäuren in der Eiweißkonstitutionsformel ebenso als „präformiert“ gedacht werden können, wie die Paarlinge in Polysacchariden, Glykosiden und Estern: nach KOSSELS Ausdrucksweise: „daß in dem großen Molekül der Eiweißstoffe kleinere Verbände existieren, die in sich ein festeres Gefüge besitzen und die deshalb bei jeder hydrolytischen Zersetzung der Eiweißkörper als Spaltungsprodukte auftreten“ [3]). Damit ist aber nicht ausgeschlossen, daß bei unterschiedlichen Hydrolysen Differenzen in qualitativer und quantitativer Hinsicht bezüglich der Spaltungsprodukte vorkommen können[4]).

Die hier vertretene Auffassung wurde und wird von einer Anzahl von Forschern nicht geteilt, welche wie KRUKENBERG[5]), O. LOEW[6]) Be-

---

LASSAIGNE, Compt. rend., Tome XIV, p. 529 (1842). Ni-Salze geben die Reaktion mit orangefarbigem Ton. — **10**) H. SCHIFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX (I), p. 298 (1896); Lieb. Ann., Bd. CCXCIX, p. 236 (1897); Bd. CCCXIX, p. 287 (1901); BRÜCKE, Wien. Akad., Bd. LXXXVII (III), p. 141 (1885) nahm an, daß sein „Alkophyr“ die Biuretreaktion des Eiweiß bedinge; GNEZDA, Chem. C., 1891 (I), p. 1030 wollte irrigerweise die Biuretreaktion auf CN-haltige Radikale zurückführen.

1) SCHIFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 2449 (1897); Lieb. Ann., Bd. CCCIII, p. 183 (1898); Bd. CCCVII, p. 231 (1899); Gaz. chim. ital., Vol. XXX (I), p. 8 (1900). — **2**) E. GRIMAUX, Bull. soc. chim., Tome XLII, p. 545 (1885). Vgl. auch die Angaben über kolloide synthetische Kondensationsprodukte von Aminosäuren von J. W. PICKERING, Compt. rend., Tome CXX, p. 1348 (1895); Centr. Physiol., Bd. IX, p. 599 (1895); Proc. roy. soc., Vol. LX, p. 337 (1896); Compt. r., Tome CXXV, p. 963 (1897); E. GRIMAUX, Bull. soc. chim., Tome XXXVIII, p. 64 (1882). Über die Natur des von LILIENFELD angegebenen „künstlichen Pepton“ vgl. M. KLIMMER, Pflüg. Arch., Bd. LXXVII, p. 210; Journ. prakt. Chem., Bd. LX, p. 280 (1899). — **3**) KOSSEL, Deutsche med. Wochenschr., 1898, No. 7. — **4**) H. STEUDEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXV, p. 540 (1902). — **5**) KRUKENBERG, Centralbl. Physiol., 1889, p. 689. — **6**) O. LOEW, Pflüg. Arch., Bd. XXXI, p. 393 (1883); Journ. prakt. Chem., Bd. XXXI, p. 129 (1885); Chem.-Ztg., Bd. XX, p. 1000 (1896); Hofmeisters Beiträge, Bd. I, p. 567 (1902).

denken äußerten, daß die Amidosäurenreste „präformiert“ seien und deren Neuentstehung als Teilakt des Eiweißabbaues ansahen. Die Ansichten LOEWS von einer besonderen Labilität des Eiweißmoleküls werden übrigens durch eine Reihe von chemischen Erfahrungen über die Resistenz der Eiweißstoffe gegen eingreifende Agentien wenig gestützt. Die Eiweißtheorie von LOEW, wonach die Eiweißstoffe als kondensierte Asparaginsäurealdehyde gelten können, muß ich als unhaltbar ansehen, und ebenso die durch keinerlei Gründe gestützte Theorie SCHÜTZENBERGERS [1]), wonach die Eiweißstoffe komplizierte Oxamid- und Harnstoffderivate darstellen. Für die von BUCHNER und CURTIUS [2]) geäußerten Ideen gilt jedoch dasselbe.

Erwähnt sei schließlich noch, daß die Einwirkung von Trypsin sowohl das Präzipitin als die Präzipitin bindende Gruppe der Eiweißstoffe zerstört [OPPENHEIMER [3])].

§ 6.

Allgemeine Gesichtspunkte bezüglich der proteolytischen Enzyme [4]).

Außer der Würdigung der einzelnen bei Pflanzen vorgefundenen eiweißspaltenden Enzyme in chemischer und physiologischer Hinsicht, welche den verschiedenen Kapiteln der Organphysiologie vorbehalten bleibt, sind gemeinsame Gesichtspunkte bezüglich pflanzlicher und tierischer proteolytischer Enzyme genug vorhanden, die eine kurze allgemeine Behandlung erheischen.

Das erstbekannte und in seiner Wirkung auf Pflanzenproteine vielstudierte proteolytische Ferment war das Pepsin der Magenschleimhaut, welches 1836 von SCHWANN [5]) als katalytisches Agens klar erkannt worden ist. Magenpepsin verwandelt die Eiweißstoffe sehr schnell in Albumosen und Peptone. Daß jedoch bei protrahierter peptischer Verdauung nachweisbare Mengen von Leucin und Tyrosin entstehen, war schon 1871 von LUBAVIN behauptet worden, und wurde in neuerer Zeit besonders durch LAWROW und LANGSTEIN [6]) wiederholt bestätigt. Man hat hierbei an Beimengung kleiner Trypsinmengen gedacht [7]); es ist jedoch derzeit möglich, so reine Pepsinpräparate zu erhalten, daß diese durch Beimengungen bedingten Wirkungen nicht in Frage kommen. Enzyme vom Typus des Pepsin sind bisher aus dem Pflanzenreiche

1) P. SCHÜTZENBERGER, Compt. rend., Tome CVI, p. 1407 (1888); Tome CXII, p. 198 (1891); Tome CXV, p. 764 (1892). — 2) E. BUCHNER u. CURTIUS, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 850. — 3) OPPENHEIMER, Hofmeisters Beitr., Bd. IV, p. 259 (1903). — 4) Vgl. hierzu die letzte Zusammenfassung bei OPPENHEIMER, Die Fermente (1903), p. 91 ff. — 5) TH. SCHWANN, Pogg. Ann., Bd. XXXVIII, p. 358 (1836); EBERLE (Physiologie der Verdauung, 1834) hatte bereits künstliche Verdauungsversuche angestellt, SPALLANZANI die eiweißlösende Wirkung des Magensaftes überhaupt zuerst festgestellt. PAYEN, Compt. rend., Tome XVII, p. 654 (1843) wollte das Magenenzym in „Gasterase“ umtaufen. Über Pepsindarstellung: VOGEL, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVIII, p. 28 (1843). Die freie HCl im Magensaft entdeckte bereits W. PROUT, Ann. chim. phys. (2), Vol. XXVII, p. 36 (1824). Eine kurze treffliche Darstellung der Haupttatsachen bezüglich Pepsin und Pepsinverdauung gab K. GLAESSNER, Biochem. Centr., Bd. II, No. 6 (1904). — 6) LAWROW, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVI, p. 513 (1898); Bd. XXXIII, p. 312 (1901); Bd. XL, p. 165 (1903); L. LANGSTEIN, Hofmeisters Beitr., Bd. I, p. 507 (1902). — 7) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Journ. pharm. chim. (7), Tome XVII, p. 164 (1903); SALKOWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXV, p. 545 (1902).

nicht bekannt geworden. Wenn auch manche pflanzlichen Proteasen die Eigentümlichkeit des Pepsin teilen, in saurer Lösung maximale Verdauungswirkung zu entfalten, so stehen sie hinsichtlich ihrer Wirkungsweise auf Eiweiß dem Pankreasferment so nahe, daß sie besser in dessen Gruppe eingereiht werden.

Das proteolytische Enzym der Bauchspeicheldrüse, von KÜHNE[1]) als Trypsin bezeichnet, von CLAUDE BERNARD[2]) entdeckt, spaltet die Eiweißsubstanzen rasch bis zu einfachen Aminosäuren auf; als unterscheidendes Moment dieser Wirkung von der peptischen Eiweißhydrolyse empfiehlt sich das Auftreten der Tryptophanreaktion im Verdauungsgemisch zu benützen, oder auch den Nachweis reichlicher Leucin- und Tyrosingegenwart in frühen Stadien der Enzymwirkung. Pankreastrypsin wirkt am besten in schwach alkalischer Lösung. An der einheitlichen Natur des Pankreastrypsins darf man berechtigte Zweifel hegen[3]). Die meisten pflanzlichen Proteasen sind, soweit bekannt, dem Trypsintypus zuzurechnen, sie spalten Eiweißstoffe bis zu einfachen Aminosäuren auf und das Verdauungsgemisch zeigt die Tryptophanprobe. Das am längsten bekannte tryptische Enzym von Pflanzen ist das Enzym des Milchsaftes von Carica Papaya, welches bereits von VAUQUELIN[4]) untersucht worden war. Das Enzym selbst (Papayin, Papayotin) wurde 1879 durch WITTMACK sodann durch WURTZ und BOUCHUT[5]) zuerst daraus dargestellt und in seiner Wirkung näher charakterisiert. Von pflanzlichen Milchsäften sind übrigens viele dadurch merkwürdig, daß sie reichlich proteolytisches Enzym enthalten, so bei Ficus, Artocarpus, worüber wir besonders HANSEN[6]) nähere Untersuchungen verdanken. Die proteolytischen Enzyme der tierverdauenden Pflanzen werden an anderer Stelle eingehend zu behandeln sein, ebenso die ungemein verbreitet vorkommenden Proteasen bei Bakterien und Pilzen.

Im Gegensatze zu diesen proteolytischen Enzymen vermag das von COHNHEIM[7]) in neuester Zeit im Dünndarmsekret anfgefundene Erepsin native Eiweißstoffe (mit Ausnahme des Kaseins) nicht anzugreifen, spaltet jedoch Albumosen und Peptone bis zu den einfachen Aminosäuren auf. Nach NAKAYAMA[8]) soll Dünndarmerepsin imstande sein, auch Nukleinsäuren aufzuspalten, Verbindungen, welche durch Trypsin nicht tiefgreifend verändert werden. In neuester Zeit hat VINES[9]) eine Reihe von Gründen angeführt. welche es wahrscheinlich

1) KÜHNE, Verhandl. nat.-med. Vereins, Heidelberg 1874, p. 194. — 2) CLAUDE BERNARD, Leçons d. phys. exp., p. 334 (1855). — 3) Vgl. L. POLLAK Hofmeisters Beiträge, Bd. VI, p. 95 (1904). — 4) VAUQUELIN, Ann. chim., Tome XLIII, p. 267 (1802). — 5) WITTMACK, Botan. Zeitung, 1878, p. 539; 1880, p. 143, 175, 236; A. WURTZ u. E. BOUCHUT, Compt. rend., Tome XC, p. 1379; PECKOLT, Just bot. Jahresber., 1879, Bd. I, p. 392; WURTZ, Compt. rend., Tome XCI, p. 787 (1880); BOUCHUT, ibid., p. 67, 617; WITTMACK, Naturforsch.-Vers., Baden-Baden, 1880, p. 221; WURTZ, Compt. rend., Tome XCIII, p. 1104 (1882); S. H. MARTIN, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 576; ARATA, Just Jahresber., 1892, Bd. II, p. 374; OSSWALD, Münchn. med. Wochenschr., 1894, p. 34; UMNEY, Just Jahresber., 1897, Bd. II, p. 38; PICKART, Centr. Physiol., 1900, p. 351; WARGUNIN, Just Jahresber., 1881, Bd. I, p. 53. — 6) A. HANSEN, Arbeit. Bot. Inst. Würzburg, Bd. III, p. 266 (1885). Über Artocarpus: PECKOLT, Just Jahresb., 1892, Bd. II, p. 411. Trypsin aus Cucumis utilissima: GREEN, Ann. of. Bot., 1892, p. 195. — 7) O. COHNHEIM, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIII, p. 451 (1901); Bd. XXXV, p. 134 (1902); Bd. XXXVI, p. 13; SALASKIN, ibid., Bd. XXXV, p. 419; Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 112; KUTSCHER u. SEEMANN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXV, p. 432; EMBDEN u. KNOOP, Hofmeist. Beitr., Bd. III, p. 120 (1902); COHNHEIM, Biochem. Centr., 1903, p. 169. — 8) M. NAKAYAMA, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLI, p. 348 (1904). — 9) S. H. VINES, Annals of Bot., Vol. XVIII, p. 289 (1904); Linnean Soc. Lond. General Meeting, Dez. 1904.

machen, daß auch Enzyme vom Typus des Erepsin im Pflanzenreiche weit verbreitet vorkommen.

Es gibt dann schließlich Eiweiß angreifende Enzyme, welche ihr Substrat nur relativ wenig hydrolysieren und Veränderungen erzeugen, die etwa der Acidalbuminbildung durch Säuren vergleichbar sind, wobei sich häufig Proteingerinnungen ausscheiden. Hierher zählen von bekannten tierischen Enzymen einmal das Labenzym (Chymosin), sodann das Fibrinferment, welches bei der Blutgerinnung eine wichtige Rolle spielt. Der Typus der chymosinartigen Fermente ist das seit uralten Zeiten zur Milchgerinnung verwendete Magen-Labenzym der Säugetiere[1]). HAMMARSTEN (1872) hat das große Verdienst, die Wirkung des Chymosins gegenüber der Milchgerinnung durch Milchsäuregärung scharf geschieden zu haben und lehrte reine Chymosinpräparate herzustellen. Bemerkt sei, daß sich die Dualität des Magenpepsin und Magenlabenzym bisher noch immer nicht hat feststellen lassen, und PAWLOW[2]) hat sogar in neuester Zeit auf das strenge Parallelgehen der milchkoagulierenden und peptischen Wirkung des Magensaftes mit Nachdruck hinzuweisen vermocht. Nach HAMMARSTEN spaltet das Enzym das in Form einer löslichen neutralen Kalkverbindung in der Milch vorkommende Kasein, wobei das Kasein ein anderes Nukleoalbumin, das Parakasein, liefert, dessen unlösliche Kalkverbindung bei der Labung der Milch ausfällt; das Parakasein enthält wohl noch den größten Teil des Kaseinmoleküls. Ohne Gegenwart von Kalksalzen fällt das Parakasein nicht aus. Übrigens ist die Rolle des Labenzyms als eiweißspaltendes Agens und seine Stellung gegenüber den Präzipitinen noch nicht klargelegt[3]). Die Labenzyme der verschiedenen Haustiere sind gewiß different. BANG[4]) hat aus käuflichen Pepsinpräparaten ein vom gewöhnlichen Lab verschiedenes Enzym isoliert, das er Parachymosin nannte. Das Chymosin des Magens wirkt nur auf Kasein und nicht auf andere Nukleoalbumine, entgegen den Angaben von PETERS[5]). Daß Labenzyme in Pflanzen vorkommen, wird schon von den alten griechischen und römischen Schriftstellern erwähnt, und über das Enzym der Artischoken (Cynarase) besitzen wir aus älterer Zeit Untersuchungen von PARMENTIER und DEYEUX[6]). Auch das Labenzym findet sich häufig in Milchsäften (Cynara, Ficus, Carica[7]), aber auch bei Insekten fangenden Pflanzen und sonst zerstreut vorkommend; viele Pilze und Bakterien produzieren Labenzym. Diese Enzyme sind vom tierischen Magenchymosin bestimmt verschieden; für die Cynarase wurde dies speziell mittelst Darstellung der Antienzyme durch MORGENROTH gezeigt. Sie scheinen insgesamt nur auf Milchkasein zu wirken und ihre biologische Bedeutung ist völlig unklar. An das Labferment knüpfen sich die interessanten und vielleicht theoretisch

1) Vgl. die Monographie von FULD, Ergebn. d. Physiologie, I. Jahrg., 1902, Bd. I, p. 472. — 2) J. P. PAWLOW u. S. W. PARASTSCHUK, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 415 (1904). — 3) Vgl. FULD, l. c.; KORSCHUN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVII, p. 366 (1902). — 4) BANG, Pflüg. Arch., Bd. LXXIX, p. 425 (1900). — 5) R. PETERS, Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 1045. — 6) PARMENTIER u. DEYEUX, Crells Annal., 1793, Bd. I, p. 449; Beytr. z. Ann. Crell, Bd. V, 4. Stück, 1794, p. 471. — 7) Vgl. HANSEN, l. c. (1885); BAGINSKY, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VII, p. 209; Pflüg. Arch., 1883, p. 276: Labenzym in den Samen von Withania coagulans: SHER. LEA, Chem. News, Vol. XLVIII, p. 261 (1883). Frucht von Acanthosicyos, Blüten von Galium, Clematis vitalba, unreife Daturasamen: GREEN, Nature, Vol. XXXVIII, p. 274 (1888). Samen von Carthamus tinctorius: P. GIACOSA, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 1054. Über Cynarase: G. E. ROSETTI, Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 131.

ungemein wichtigen Beobachtungen von DANILEWSKY und OKUNEW, daß Lablösungen in Pepton- und Albumoselösungen Niederschläge hervorrufen, welche DANILEWSKY für eine Rückverwandlung der Verdauungsprodukte in koagulables Eiweiß ansprach. Unter dem Einflusse der Erkenntnis, daß die Enzymwirkungen reversible Prozesse darstellen, haben diese Erscheinungen in neuester Zeit erhöhte Aufmerksamkeit gefunden. SAWJALOW[1]) beobachtete, daß die intensivste Niederschlagsbildung durch Lab in primären Albumosen erfolgt, weniger in Deuteroalbumose, gar nicht in KÜHNES Pepton. Er nannte die ausfallende Eiweißsubstanz „Plastein". Wie KURAJEFF[2]) zeigte, hat das Papayaenzym eine analoge Wirkung, jedoch am stärksten bei sekundären Albumosen. Von einer Reihe Autoren[3]) wurde späterhin die Auffassung DANILEWSKYS in Frage gestellt; jüngst hat hingegen HERZOG[4]) einige bemerkenswerte Gründe für die Ansicht beigebracht, daß hierbei der Eiweißhydrolyse gegenlaufende Vorgänge stattfinden. Aus früherer Zeit stammt auch eine Reihe von Angaben, wonach man durch Erhitzen aus Albumosen eiweißartige Stoffe erhalten kann[5]).

Bezüglich einiger anderer Proteingerinnungen durch Fermente ist man noch nicht zu klaren Anschauungen gelangt. Für die Fibrinabscheidung[6]), welche nicht dem Forum der Pflanzenphysiologie zugehört, haben PEKELHARING und HUISKAMP die Meinung aufgestellt, daß Nukleoproteide aus Blutplasma und Thymus imstande seien, unter Mithilfe von Kalksalzen die Fermentwirkung auszuüben. Für die Gerinnung des Muskeleiweiß jedoch ist Enzymwirkung noch zweifelhaft, und ebenso für die der Fibrinbildung äußerlich recht ähnliche Bildung des pflanzlichen Klebers (WEYL und BISCHOFF[7]).

Über die Wirkungsweise der proteolytischen Enzyme wissen wir im übrigen noch äußerst wenig. Daß zahlreiche neue Befunde jedoch gegenwärtig ihrer Entdeckung harren, zeigen die jüngsten Mitteilungen von E. FISCHER über das Verhalten der Polypeptide gegen Pankreastrypsin. Es steht zu vermuten, daß die modernen, von E. FISCHER begründeten Ansichten über die Beziehungen zwischen sterischem Aufbau des Enzyms und des spaltbaren Stoffes hier noch ihre Früchte tragen werden; so beobachteten FISCHER und BERGELL[8]), daß das inaktive Carbäthoxylglycyl-dl-Leucin von Trypsin vorzugsweise unter Abspaltung von l-Leucin gespalten wird, die Fermentwirkung also asymmetrisch vor sich geht. Ähnlich ist es beim Leucyl-Alanin.

Der Nachweis proteolytischer Enzyme kann häufig sehr leicht geführt werden durch die Lösung von Fibrinflocken, durch die enzym-

1) SAWJALOW, Pflüg. Arch., Bd. LXXXV, p. 171 (1901); ferner Centralbl. Physiol., 1903, Bd. XVI, p. 625. — 2) D. KURAJEFF, Hofmeisters Beitr., Bd. I, p. 121 (1902); Bd. IV, p. 476 (1904). — 3) Vgl. KURAJEFF, l. c.; GLAESSNER, ibid., p. 336; M. LAWROW u. SALASKIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVI, p. 277 (1902); SACHAROW, Biochem. Centr., 1903, Ref. 474; H. BAYER, Hofmeisters Beitr., Bd. IV, p. 555 (1904). — 4) R. O. HERZOG, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIX, p. 305 (1903). Über Plasteine auch noch WINOGRADOW, Pflüg. Arch., Bd. LXXXVII, p. 170 (1901). J. GROSSMANN, Hofmeisters Beiträge, Bd. VI, p. 192 (1904). — 5) HOFMEISTER, Zeitschrift physiol. Chem., Bd. II, p. 206 (1878); NEUMEISTER, Zeitschrift Biolog., Bd. XXIII, p. 381, DANILEWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 114 (1881); MICHAILOW, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, Ref. 876 (1886). — 6) Fibrinferment (Thrombin): HAMMARSTEN, Ergebn. d. Physiol., I. Jahrg., Bd. I, p. 339 (1902); PEKELHARING u. HUISKAMP, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIX, p. 22 (1903); FULD, Bioch. Centr., 1903, No. 4. — 7) TH. WEYL u. BISCHOFF, Sitz.-Ber. Erlang. phys. med. Soc., 1880; Ber. chem. Ges., Bd. XIII (I), p. 367 (1880). — 8) E. FISCHER u. P. BERGELL, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 2592 (1903); Bd. XXXVII, p. 3103 (1904).

haltige Lösung; doch hat man Versuche mit schwach saurer, neutraler und schwach alkalischer Reaktion des Verdauungsgemisches stets nebeneinander auszuführen, wenn man mit unbekannten Enzymen operiert, da die optimalen Bedingungen hinsichtlich der Reaktion verschieden liegen können. Fibrinflocken speichern auch aus verdünnten Lösungen reichlich Enzym, so daß NEUMEISTER[1]) gerade diese Methode empfehlen konnte. Um in Gewebsstückchen, Schnitten etc. proteolytische Enzyme nachzuweisen, eignet sich die von FERMI[2]) verwendete Methode des Auflegens auf Karbolgelatine in vielen Fällen sehr gut. Auch die Aufhellung von Milchagar durch proteolytische Enzyme, die aus Schnitten herausdiffundieren, hat durch EIJKMAN[3]) Verwendung gefunden. VINES[4]) hat vorgeschlagen, die nach Digestion der Organe mit WITTE-Pepton auftretende Tryptophanreaktion als Reagens auf proteolytische Enzyme zu verwenden. Schließlich kann in manchen Fällen auch die ältere von WITTICH[5]) eingeführte Methode des Extrahierens der Objekte mit Glyzerin behufs Enzymgewinnung Verwendung finden. In anderen Fällen ist es allerdings zum Nachweise proteolytischer Enzyme nötig, die Zellen durch die in der letzten Zeit ausgebildeten Methoden möglichst vollständig zu zertrümmern und den Zellinhalt zum Austreten zu bringen, um proteolytisch wirksame Preßsäfte etc. darzustellen.

Auf die Darstellung der auch für die Pflanzenphysiologie viel verwendeten tierischen Enzympräparate: Magenpepsin (Schwein), Pankreastrypsin, Lab, braucht hier um so weniger eingegangen zu werden, als dieselben jetzt als käufliche Handelspräparate in genügender Reinheit und Wirksamkeit für den Bedarf der experimentellen Physiologie zu Gebote stehen.

Kein tierisches oder pflanzliches proteolytisches Enzym ist bisher wohl sicher rein dargestellt worden, trotz positiver Angaben in dieser Richtung, welche sich vielfach widersprechen. PEKELHARING[6]) sah sich durch seine Untersuchungen veranlaßt, das Pepsin für phosphorhaltig und Xanthinbasen abspaltend anzusehen, und hielt es infolgedessen für ein Nukleoproteid; NENCKI und SIEBER[7]) schrieben dem Magenpepsin eine noch viel kompliziertere Struktur zu, als die eines Nukleoproteids; es soll noch Lecithingruppen und Chlor enthalten. FRIEDENTHAL[8]) teilt mit, daß man jedoch Enzympräparate gewinnen kann, welche keine Nukleinreaktionen, ja selbst keine Eiweißreaktionen mehr geben. Auch LAUDER BRUNTON und SUNDBERG[9]) wiesen darauf hin, daß Eiweißreaktionen bei wirksamen Pepsinpräparaten fehlen können. Allerdings würde daraus allein gegen die Eiweißnatur des Enzyms noch nichts zu folgern sein. Die Meinung SACHAROFFS[10]), daß Eisenverbindungen bei den proteolytischen Vorgängen eine wichtige Rolle spielen, wird durch nichts

---

1) NEUMEISTER, Zeitschr. Biolog., Bd. XII, p. 447 (1897). — 2) CL. FERMI, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 24 (1899). — 3) C. EIJKMAN, Centr. Bakt. (I), Bd. XXIX, No. 22 (1901); (II), Bd. X, p. 531 (1903). — 4) VINES, Ann. of Bot., Vol. XVII, p. 237 (1903). — 5) v. WITTICH, Pflüg. Arch., Bd. II, p. 193 (1869); Bd. III, p. 339 (1870). — 6) PEKELHARING, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 233 (1896); Bd. XXXV, p. 8 (1902). — 7) NENCKI u. SIEBER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXII, p. 291 (1901); SCHOUMOW-SIMANOWSKI, Arch. exp. Path., Bd. XXXIII, p. 336. — 8) FRIEDENTHAL, Centr. Physiol., 1901, p. 785; 1902, p. 1 (mit MIYAMOTA). — 9) LAUDER BRUNTON, Centr. Physiol., Bd. XVI, p. 201 (1902); SUNDBERG. Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IX, p. 318 (1885). Die Versuche von HERLITZKA (Atti Accad. Linc. [5], Vol. XIII, p. 51 [1904]) sind ebenfalls nicht entscheidend. — 10) N. SACHAROFF, Cent. Bakter. (I), Bd. XXIV, p. 661 (1898).

gestützt. Noch weniger ist vom Trypsin[1]) bezüglich seiner chemischen Natur bekannt. Das Gleiche gilt auch von den pflanzlichen Proteasen, selbst von ihrem bestgekannten Vertreter, dem Papain.

Die Wirkung der proteolytischen Enzyme ist außerordentlich groß. Nach PEKELHARING löst 0,001 mg Pepsin binnen einigen Stunden eine Fibrinflocke; nach PETIT[2]) hydrolysiert Pepsin in 7 Stunden das 500000fache seines Gewichtes an Fibrin. Chymosin setzt nach HAMMARSTEN die 400—800000fache Menge Kasein um.

Die neueren messenden Methoden sind hinsichtlich der proteolytischen Enzyme noch vielfach nicht benutzt worden. Abgesehen von den älteren Versuchen[3]) zur quantitativen Bestimmung der Pepsinwirkung ist besonders auf die viel angewendete Methode von METT[4]) hinzuweisen, welcher gleiche mit koaguliertem Eiweiß gefüllte Kapillaren in die zu prüfenden Lösungen stellte und nach 10tägigem Stehen im Brutofen die Länge der abgeschmolzenen Stücke maß. Nach dem von METT und BORISSOW aufgestellten Erfahrungssatze verhalten sich unter sonst gleichen Verhältnissen die Verdauungsgeschwindigkeiten wie die Quadratwurzeln der Pepsinmengen, sobald die Konzentration der Pepsinlösung gering ist. SPRIGGS[5]) maß die Geschwindigkeit der peptischen Eiweißverdauung durch die mittelst des OSTWALDschen Instrumentes gemessene Verringerung der Viskosität des Verdauungsgemisches. Die Viskosität nimmt erst sehr rasch ab, dann immer langsamer und die Kurve des Verlaufes soll der Gleichung $y = -k(pt^2)^n$ entsprechen, wobei y die noch verminderungsfähige Viskosität, p die relative Stärke des Pepsins, t die Zeit in Stunden bedeutet. Die Menge des umgewandelten Eiweiß steigt nach KRÜGER[6]) mit der angewendeten Pepsinmenge, jedoch nicht mit derselben proportional. Für die Wirkung des Trypsins auf Gelatine haben HENRI und LARGUIER DES BANCELS[7]) gefunden, daß die elektrische Leitfähigkeit während der Verdauung fortwährend zunimmt; die Verlaufskurve nimmt an Steilheit sehr allmählich ab. Überhaupt sollen die Verhältnisse den Wirkungen der Kohlenhydratenzyme ganz analog sein, und man kann das Trypsinwirkungsgesetz durch den Ausdruck $K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ wiedergeben. Die peptonspaltende Wirkung des Erepsins kontrollierte VERNON[8]) kolorimetrisch durch die Biuretreaktion. Die zur Spaltung einer bestimmten Peptonmenge nötige Zeit wird als umgekehrt proportional zur Fermentmenge angegeben.

---

1) Dieses erklärte LEVENE (Centr. Physiol., 1901, p. 285) für einen Eiweißstoff. — 2) PETIT, zit. bei NEUMEISTER, Lehrbuch, p. 176. — 3) Vgl. BRÜCKE, Wien. Akad., Bd. XXVII, p. 131 (1859); GRÜNHAGEN, Pflüg. Arch., Bd. V, p. 203 (1872). — 4) METTS Methode: Vgl. SAMOJLOFF, Arch. sc. biolog., Tome II, p. 699 (1894); E. SCHÜTZ u. H. HUPPERT, Pflüg. Arch., Bd. LXXX, p. 470 (1900); J. SCHÜTZ, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXX, p. 1 (1900); E. SCHÜTZ, ibid., Bd. IX, p. 577; VERNON, Journ. of Physiol., Vol. XXVI, p. 405 (1901); J. KAUFMANN, Biochem. Centr., Bd. II, Ref. 815 (1904); MALFITANO, Compt. rend. soc. biol., Tome LVI, p. 33 (1904). — 5) SPRIGGS, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXV, p. 465 (1902); Journ. of Physiol., Vol. XXVIII, Heft 1/2 (1902). — Zur Pepsinbestimmung ferner: MACQUAIRE, Journ. pharm. chim. (6), Vol. XVI, p. 289 (1902); MEUNIER, ibid. (6), Vol. XIV, p. 555 (1901); H. W. BETTMANN u. J. H. SCHROEDER, Biochem. Centr., Bd. II, Ref. 814 (1903). — 6) F. KRÜGER, Zeitschr. Biol., Bd. XLI, p. 378 (1901). — 7) V. HENRI u. LARGUIER DES BANCELS, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 1088, 1581 (1903). — 8) H. M. VERNON, Journ. of Physiol., Vol. XXX, p. 330 (1903).

Bezüglich des Zeitgesetzes der Labwirkung hat FULD[1]) die sehr auffallende Beobachtung veröffentlicht, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bis zum Ende konstant bleibt. Daß für die Abhängigkeit der Labungszeit von der Labkonzentration weitgehend proportionales Verhältnis obwaltet, ist eine auch von FULD wieder bestätigte ältere Erfahrung.

Darüber, daß das Temperaturoptimum für tierische und pflanzliche Proteasen etwa bei 37—40° C liegt, herrscht allgemeine Übereinstimmung. Doch wird von KLUG[2]) für Magenpepsin schon bei 0° eine deutliche Wirkung angegeben, und CAMUS und GLEY[3]) fanden das Chymosin bereits bei 10° wirksam. Bis zu 60° scheint beim Pepsin, Trypsin Ansteigen der Wirkung, allein unter schnellem Unwirksamwerden des Enzyms stattzufinden. Bei 80° wird Magenpepsin sofort zerstört; auch die Trypsinwirkung hört bei 75—80° auf. Papain wird bei 82° fast ganz vernichtet[4]). Das Bakterienchymosin wird bei 63 bis 75° zerstört. Doch verträgt nach HANSEN das Chymosin des Feigenmilchsaftes noch kurzes Aufkochen und das Labferment von Micrococcus prodigiosus wird nach GORINI[5]) erst nach halbstündigem Sieden zerstört. Trockene Hitze vertragen aber, wie A. SCHMIDT, SALKOWSKI[6]) und andere Autoren fanden, die meisten proteolytischen Enzyme bis zu 100° unbeschadet; nach FERMI und PERNOSSI[7]) wird erst bei 160° trockenes Trypsin ganz unwirksam.

Unterstützung der Enzymwirkung durch die Gegenwart von Säuren oder Alkalien, d. h. Wasserstoffionen oder Hydroxylionen ist eine bei proteolytischen Enzymen sehr verbreitete Erscheinung. Doch gibt es Fälle, in welchen die Verdauung sowohl bei saurer, als neutraler, als alkalischer Reaktion vor sich geht. Die pflanzlichen Trypsine, auch das Papain, scheinen keine wesentliche Steigerung der Wirkung durch schwach saure oder schwach alkalische Reaktion im allgemeinen zu erfahren; ähnlich scheint nach CELAKOWSKY[8]) die Reaktion des Vakuolensaftes in den Myxomycetenplasmodien einen wesentlichen Einfluß auf die Eiweißverdauung innerhalb der Vakuolen nicht zu besitzen. Sehr ausgesprochen ist der fördernde Einfluß von H-Ionen auf die Enzymwirkung beim Magenpepsin, welches seine optimale Wirkung bei einer Acidität = 0,2—0,4 Proz. HCl entfaltet, und in neutraler Lösung nur sehr wenig wirkt. Andere Säuren vermögen, wie vorauszusehen, die Salzsäure zu ersetzen, und es geht, trotz mancher Widersprüche in den diesbezüglichen Angaben[9]), im allgemeinen die unterstützende Wirkung der elektrolytischen Dissoziation der Säure, d. h. der Konzentration an freien H^+-Ionen parallel. Nach GREEN[10]) zeigt sich aber auch für manche pflanzliche Trypsine ein begünstigender Einfluß auf die Enzym-

1) E. FULD, Hofmeisters Beitr., Bd. II, p. 169 (1902). Hier ausführliche Literaturangaben. — 2) F. KLUG, Pflüg. Arch., Bd. LX, p. 65 (1895). — 3) L. CAMUS u. GLEY, Compt. rend., Tome CXXV, p. 256 (1897). — 4) V. HARLAY, Journ. pharm. chim. (6), Vol. X, p. 105 (1899). — 5) GORINI, Centr. Bakt. (I), Bd. XII, p. 666. — 6) A. SCHMIDT, Centr. med. Wiss., 1876, No. 29; SALKOWSKI, Virch. Arch., Bd. LXX, p. 158. — 7) FERMI u. PERNOSSI, Centr. Bakt., Bd. XV, p. 229 (1894). — 8) L. CELAKOWSKY jun., Flora, 1892, Ergbd., p. 237. — 9) LARIN, Biochem. Centr., 1903, Ref. 1043: HÜBNER, Fortschr. Mediz., Bd. XII, p. 163 (1894); M. HAHN, Virch. Arch., Bd. CXXXVII, p. 597 (1894); WROBLEWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXI, p. 1 (1895); STUTZER, Landw. Versuchstat., Bd. XXXVIII, p. 257 (1891); KLUG, Pflüg. Arch., Bd. LXV, p. 330 (1896); DISDIER, Journ. pharm. chim. (6), Vol. XVIII, p. 594 (1903). — 10) GREEN, Phil. Trans. roy. soc., Vol. CLXXVIII, p. 39 (1887); Ann. of Bot., Vol. VII, p. 112.

wirkung durch freie Säuren. Dahin gehören auch die Enzyme von Nepenthes und Drosera. Das Pankreastrypsin wird aber im Gegenteil schon durch sehr geringe Säuremengen in seiner Wirksamkeit gehemmt und entfaltet die beste Wirkung in schwach alkalischer Lösung = 0,2—0,4 Proz. Na_2CO_3. Nach KANITZ[1]) ist die optimale Alkaleszenz $^1/_{70}$ bis $^1/_{200}$ normal in bezug auf OH-Ionen. Labenzym wirkt nach PFLEIDERER[2]) am besten in saurer Lösung; es ist gegen schwache Alkaleszenz bereits recht empfindlich und wird nach LANGLEY[3]) schon durch 1-proz. Sodalösung zerstört.

Bezüglich jener Stoffe, welche die fermentative Proteolyse ungünstig beeinflussen, existiert eine reiche Literatur, auf welche hier unmöglich näher eingegangen werden kann. Alkoholzusatz zum Verdauungsgemische hemmt [THIBAULT[4])], auch wird Pepsin beim Stehen unter absolutem Alkohol langsam unwirksam. Praktisch wichtig ist, daß Äther, Chloroform nach den übereinstimmenden Angaben von LAURÉN, DUBS, FERMI, DELEZENNE, KAUFMANN[5]) und anderer Autoren unzweifelhaft hemmend wirken; dem letztgenannten Autor zufolge hemmt 24stündige Einwirkung von Chloroformwasser eine 0,1-proz. Trypsinlösung noch deutlich und verhindert die Wirkung einer 0,02-proz. Lösung gänzlich. Toluol ist etwas weniger schädlich. Schädigung ist ferner bekannt von Thymol, manchen Alkaloiden, Formaldehyd, Blausäure, Terpenen, ätherischen Ölen, Anilinfarben[6]). Daß eiweißfällende Protoplasmagifte, wie Sublimat etc., auf Proteolysen hemmend wirken, ebenso auf die Labwirkung[7]), ist lange bekannt. Neutralsalze in größeren Konzentrationen wirken gleichfalls hemmend, wie mehrfach festgestellt wurde[8]). Labenzym wird im Gegensatze zu anderen Enzymen durch 1 Proz. NaFl gehemmt [FREUDENREICH[9])], doch hat NaFl 2 Proz. nach KAUFMANN auch auf Trypsinwirkung ausgesprochenen Einfluß. Schwermetallsalze hemmen die Proteolyse gleichfalls. Daß höhere Säure- und Alkalikonzentrationen proteolytische Enzymwirkungen hemmen und vernichten, wurde bereits hervorgehoben; nach NAGAYO[10]) soll allerdings chemisch reines Na_2CO_3 das Pepsin nicht zerstören. Borsäure dürfte nur durch die hydrolytische Spaltung hemmende Wirkung besitzen. Die Wirkung der Erdalkalihydroxyde auf Trypsinverdauung wurde von DIETZE[11]) geprüft. Arsenite und Arsenate scheinen keinen nennens-

1) A. KANITZ, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVII, p. 75 (1902). — 2) PFLEIDERER, Pflüg. Arch., Bd. LXVI, p. 605 (1897). — 3) LANGLEY, Journ. of Physiol., Vol. III, p. 259 (1883). — 4) THIBAULT, Journ. pharm. chim. (6), Tome XV, p. 5 (1902). — 5) LAURÉN, Chem. Centr., 1895, Bd. II, p. 1128; DUBS, ibid., 1894, Bd. II, p. 59; FERMI u. PERNOSSI, Bakt. Centr., 1894, Bd. XV, p. 229; DELEZENNE u. POZERSKI, Compt. r. soc. biol., Tome LV, p. 690 (1903); KAUFMANN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIX, p. 434 (1903); BARTELS, Virch. Arch., Bd. CXXX, p. 497 (1893). J. A. GROBER, Pflügers Archiv, Bd. CIV, p. 109 (1904). — 6) Thymol: KAUFMANN, l. c. Alkaloide: WROBLEWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXI (1895). Formol: SAWAMURA, Agric. Coll. Tokyo, 1902, p. 265. Äther. Öle: SIMONS, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 904. Anilinfarben: WINOGRADOW, Biochem. Centr., 1903, Ref. 471. Vgl. auch VINES, Ann. of Bot., Vol. XVII, p. 597 (1903). — 7) Über die Giftwirkung auf die Labgerinnung: BOKORNY, Chem.-Ztg., 1901, No. 1. — 8) PETERS, Dissert. Rostock, 1894 (Chymosin); F. KRÜGER, Biochem. Centr., 1903, Ref. 1044; NEUMEISTER, Lehrbuch d. phys. Ch. (1897), p. 245; WEITZEL, Arb. kais. Ges.-Amt., Bd. XIX, p. 126 (1902); MAYS, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVIII, p. 495 (1903); J. SCHÜTZ, Hofmeisters Beitr., Bd. V, p. 406 (1904). Für Trypsin: H. R. WEISS, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XL, p. 480 (1903). — 9) FREUDENREICH, Kochs Jahresber., 1893, p. 291; ARTHUS u. HUBER, Compt. rend., Tome CXV, p. 839. — 10) NAGAYO, Centr. Physiol., Bd. VII, p. 499 (1893). — 11) DIETZE, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 328.

werten Einfluß auf fermentative Proteolyse zu besitzen[1]). Hervorzuheben ist, daß Pankreastrypsin durch Pepsin-Salzsäure zerstört wird, aber nicht umgekehrt. Ähnlich verhält sich auch Papain zu Pepsin [HARLAY[2])]. Papain und Pankreastrypsin zerstören einander aber nicht. Über Profermente oder Zymogene liegen für die Proteasen auf pflanzen- wie tierphysiologischem Gebiete Angaben vor. LANGLEY und EDKINS[3]) gaben im Magensafte hungernder Tiere ein Pepsinogen an, welches im Gegensatze zum Pepsin gegen Alkalien widerstandsfähig ist; das Pepsinogen geht schon beim Stehen an der Luft, durch Säureeinfluß, besonders bei höherer Temperatur, leicht in Pepsin über. VINES[4]) nahm für Nepenthes das Vorkommen eines Protrypsin an, weil Behandlung mit verdünnter Essigsäure die Wirkung des Glyzerinextraktes aus den Kannen sehr steigert. Über das Protrypsin der Pankreasdrüse existiert eine reiche Literatur[5]). Noch mehr Interesse hat dieser Gegenstand erregt, seit PAWLOW nachgewiesen hat, daß die Verwandlung des Protrypsin in Trypsin durch ein Ferment, die Enterokinase, beeinflußt wird, welches gleichsam das „Ferment eines Fermentes" darstellt[6]).

Die verschiedenen Theorien über die Wirkungsweise der proteolytischen Enzyme haben kaum mehr ein aktuelles Interesse, und tatsächlich ist über die Natur des Vorganges nicht das mindeste sicher bekannt. Wir haben aber Grund genug, an der Ansicht festzuhalten, daß es sich (zum mindesten weitaus überwiegend) um hydrolytische Wirkungen und um katalytische Beschleunigung solcher Wirkungen handelt, wenn man auch einräumen muß, daß diese Anschauung noch näherer Begründung in manchen Punkten bedarf. Daß die Wirkungen zweier gleichzeitig anwesender Enzyme sich nicht einfach summieren müssen, zeigt die bemerkenswerte Beobachtung von FISCHER und ABDERHALDEN[7]), wonach bei der kombinierten Wirkung von Pepsinsalzsäure und Pankreasenzym eine stärkere Hydrolyse eintritt, als bei Trypsin allein.

Man hat von verschiedenen Seiten in Betracht gezogen, daß dasselbe Enzym eventuell zwei verschiedene Wirkungen entfalten könne. So kamen NENCKI und SIEBER, ferner PAWLOW und PARASTSCHUK[8]) zur Ansicht, daß Magenpepsinwirkung und Magenlabwirkung Wirkungen desselben Enzyms seien, und VERNON[9]) hat Ähnliches für die tryptische und labende Wirkung des Pankreassekretes behauptet.

1) SCHÄFER, Verhandl. Würzburger ph.-med. Soc., 1872, p. 238. — 2) V. HARLAY, Journ. pharm. chim. (6), Tome XI, p. 466 (1900). — 3) LANGLEY u. EDKINS, Journ. of Physiol., Vol. VII, p. 371 (1886); CHAPOTEAUT, Compt. rend., Tome XCIV, p. 1722 (1882); PODWYSSOTZKI, Pflüg. Arch., Bd. XXXIX, p. 62 (1886); EBSTEIN u. GRÜTZNER, ibid., Bd. VIII, p. 143 (1874). — 4) VINES, Journ. Linn. Soc., Vol. XV, p. 427 (1877); Ann. of Bot., Vol. XI (1897); HOPPE-SEYLER, Pflüg. Arch., Bd. XIV, p. 396 (1877) bemühte sich vergeblich bei Drosera ein Trypsinogen nachzuweisen. — 5) HEIDENHAIN, zit. bei HOPPE-SEYLER, Lehrbuch d. ph. Ch., p. 261; PODOLINSKI, Pflüg. Arch., Bd. X, p. 557; Bd. XIII, p. 422; WEISS, Virch. Arch., Bd. LXVIII, p. 413; VERNON, Journ. of Physiol., Vol. XXVIII, p. 448 (1902); E. HEKMA, Journ. phys. et. path. gén., 1904, No. 1; Arch. Anat. Physiol., 1904, p. 343. Labzymogen: HAMMARSTEN, Lehrb. d. ph. Ch. (1896), p. 154; GRÜTZNER, Pflüg. Arch., Bd. XVI, p. 118 (1878); G. LÖRCHER, ibid., Bd. LXIX, p. 183 (1898). — 6) Literatur zusammengestellt bei COHNHEIM, Biochem. Centr., 1903, p. 170. Ferner POPIELSKI, Centr. Physiol., 1903, Heft 3. — 7) E. FISCHER u. E. ABDERHALDEN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XL, p. 215 (1903). — 8) NENCKI u. SIEBER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXII, p. 311 (1901); J. P. PAWLOW u. S. W. PARASTSCHUK, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 415 (1904). — 9) VERNON, Journ. of Physiol., Bd. XXIX, p. 302 (1903).

§ 7.
Hinweis auf qualitative und quantitative Methoden.

Die wichtigsten qualitativen Erkennungsreaktionen für Eiweißstoffe: Xanthoproteinreaktion, Biuretprobe, MILLONsche Reaktion, Alkaloidreaktionen etc. finden sich bereits im Texte der vorhergegangenen Paragraphen erwähnt und in ihrer Bedeutung gewürdigt. Modifikationen der Biuretprobe hat SCHAER[1]) in jüngster Zeit besprochen. HOFMEISTER[2]) hat gezeigt, daß sie eine der empfindlichsten Eiweißproben ist. Auch die Tanninfällung gehört zu den empfindlichsten Eiweißreaktionen. Äußerst empfindliche Fällungsproben sind eine Reihe von Modifikationen der Sublimat-Eiweißfällung[3]). Verwendet werden auch 2—5 Proz. Trichloressigsäure [OBERMAYER[4])], Asaprol (α-monosulfosaures β-Naphtholcalcium) [RIEGLER[5])], Sulfosalicylsäure [R. STEIN, G. KOCH[6])], Uranacetat [KOWALEWSKI[7])]; Goldchlorid und Ameisensäure gibt purpurrote Färbung [AXENFELD[8])]; Fällung mit xanthogensauren Salzen [ZÖLLER[9])]; violette Farbenreaktion mit aromatischen Aldehyden, Eisensulfat und verdünnter Schwefelsäure [C. REICHL[10])]. Eiweißstoffe werden durch Alkalipersulfate gefällt[11]). Nach den Beobachtungen von TSVETT[12]) sind manche Eiweißstoffe in konzentrierten Lösungen von Resorcin, Brenzkatechin oder Phenol quellbar, selbst bis zur Verflüssigung.

Zum mikroskopischen Nachweise von Eiweiß kann man sich, wie es bereits SACHS tat, und wie ich selbst vielfach vorteilhaft fand, der Biuretprobe bedienen[13]); die MILLONsche, sowie die RASPAILsche Probe sind ebenfalls häufig angewendete mikrochemische Eiweißreaktionen. Die vielen Anilinfarbentinktionen der Histologie sind zum größten Teile gleichfalls Eiweißreaktionen, und HEIDENHAIN[14]) hat zuletzt eingehend die chemische Seite der Färbung und Fällung von Proteiden durch Anilinfarbstoffe erörtert. Es wurde ferner auch die Ferrocyankali-Essigsäurefällung (mit nachfolgender Eisenbehandlung) zum mikroskopischen Eiweißnachweis herangezogen [ZACHARIAS, O. LOEW[15])]. Die von KRASSER[16]) angegebene Rotfärbung von Alloxan ist für Eiweiß nicht beweisend. DE WÈVRE[17]) hat die mikroskopischen Methoden zum Proteinnachweis eingehender kritisch behandelt.

---

1) E. SCHAER, Zeitschr. analyt. Ch., Bd. XLII, p. 51 (1903). — 2) F. HOFMEISTER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IV, p. 257 (1880); SCHMIDT-MÜHLHEIM, Dubois Arch., 1879, p. 42. — 3) SPIEGLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 375 (1892); JOLLES, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXI, p. 306 (1895). — 4) OBERMAYER, Wien. med. Jahrbüch., 1888, p. 375. — 5) RIEGLER, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 362, 1083; 1896, Bd. I, p. 332. — 6) G. ROCH, Chem. C., 1889, Bd. II, p. 703; Jahresber. Agr.-Chem., 1889, p. 490; R. STEIN, Chem. C., 1898, Bd. I, p. 225; PRAUM, ibid., 1901, Bd. II, p. 322; G. ROCH, ibid., p. 45; BOURCEAU, C. r. soc. biol., 1897, p. 317. — 7) KOWALEWSKI, Zeitschr. analyt. Ch., Bd. XXIV, p. 551 (1886). — 8) AXENFELD, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, Ref. 186 (1886). — 9) PH. ZÖLLER, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 1062 (1880). — 10) C. REICHL, Monatsh. Chem., Bd. XI, p. 155 (1890). — 11) C. STRZYZOWSKI, Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 151. — 12) TSVETT, Compt. rend., Tome CXXIX, p. 551 (1899). — 13) Vgl. auch SZYMANSKI, Landw. Versuchstat., Bd. XXXIII, p. 229 (1886). — 14) M. HEIDENHAIN, Pflüg. Arch., Bd. XC, p. 115 (1902); Münchn. med. Wochenschr., Bd. XLIX, p. 437 (1902); A. FISCHER (Fixierung und Färbung des Protoplasmas, 1900), hat wohl etwas einseitig die Bedeutung der Adsorption für die histologischen Färbungen in den Vordergrund gestellt. Über Methylenblau: GÉNEAU DE LAMARLIÈRE, Bot. Centr., Bd. XCIII, p. 401 (1903). — 15) E. ZACHARIAS, Bot. Ztg., 1883, p. 209; O. LOEW, ibid., 1884, p. 273. (Vorheriges Quellenlassen in KOH). — 16) F. KRASSER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. XCIV (I), p. 118 (1886). — 17) A. DE WÈVRE, Bull. soc. belg. Micr., 1893/94, Tome XX, p. 91.

Die quantitativen Methoden der Eiweißchemie sind zum großen Teil noch wenig ausgebildet. Hier können nur Andeutungen gegeben werden; nähere Details sind in den Handbüchern der physiologischen Chemie einzusehen. Die Gesamteiweißbestimmung wird in der Praxis sehr häufig durch die Bestimmung des Gesamt-N des Materials nach KJELDAHL ersetzt; aus der ermittelten Zahl berechnet man durch Multiplikation mit 6,25 das „Rohprotein". Der Faktor bezieht sich auf einen N-Gehalt des Eiweiß von 16 Proz.; da dies vielfach nicht nur ungenau, sondern mit erheblichem Fehler verbunden ist, und zudem große Mengen von Nichteiweißstoffen als Eiweiß mitbestimmt werden, sinkt der Wert dieser Methode häufig auf Null herab. Der in Wasser oder Salzlösungen lösliche Teil der Proteine läßt sich nach F. HOFMEISTER[1]) quantitativ durch Kochen mit Bleihydroxyd oder noch besser mit Natriumacetat und $FeCl_3$ ausfällen; man kann ferner die Koagulation in eben essigsaurer Lösung verwenden, oder wie das häufig für Pflanzenuntersuchungen angewendete STUTZERsche Verfahren[2]) es tut, mit $Cu(OH)_2$ fällen. Bei Gegenwart von viel Alkaliphosphat empfiehlt sich nach STUTZER bei letzterem Vorgange Zusatz von Alaun. Albumosen und Peptone werden hierbei nicht mitbestimmt, oder erstere nur teilweise. Uranacetat fällt nach SCHJERNING[3]) auch die Albumosen mit. Ist man gezwungen, zur Lösung der in Wasser und Salzlösungen unlöslichen Proteide stärkere Agentien (NaOH, Säuren) anzuwenden, so besteht bereits die Gefahr eines Fehlers durch Eiweißhydrolyse. Phosphorwolframsäure fällt zwar in saurer Lösung auch Albumosen und Peptone mit, jedoch nebstdem Diaminosäuren und Histidin. Man hat auch die Pepsinverdauung zur Bestimmung des „unverdaulichen" und „verdaulichen" Protein herangezogen; es wird jedoch noch eingehender Prüfung bedürfen, inwieweit diese Untersuchungsmethode dem heutigen Stande der Eiweißchemie entspricht.

§ 8.
Einteilung der Eiweißkörper und spezielle Betrachtung der einzelnen Gruppen.

Bei dem raschen Fortschreiten der Eiweißchemie läßt sich eine Übersicht über die bisher bekannten Proteinsubstanzen nur provisorisch geben, und es ist leicht möglich, daß in naher Zeit eine bessere Kenntnis von den Abbauprodukten: Albumosen, Peptonen und Aminosäuren und deren quantitativen Verhältnissen auf manchen Gebieten einen großen Umschwung in der Auffassung herbeiführen wird.

Eine natürliche Gruppe von Eiweißstoffen scheinen die durch zahlreiche zoochemische Untersuchungen wohlbekannten beiden Klassen der Albumine und Globuline zu bilden, welche man als „genuine" Eiweißkörper: Euproteine zusammenfassen kann. Sie fehlen den Pflanzenzellen ebensowenig wie den Tierzellen, sind jedoch auf botanischer Seite

1) F. HOFMEISTER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. II, p. 288 (1878); Bd. IV, p. 263. Vgl. auch SESTINI, Landw. Versuchstat. Bd. XXIII, p. 305 (1879) (Bleizucker). — 2) A. STUTZER, Journ. f. Landwirtsch., Bd. XXVIII, p. 103; Bd. XXIX, p. 473 (1881); Ber. chem. Ges., Bd. XIX, Ref. 185 (1886); FASSBENDER, ibid., 1880, p. 1821; J. KÖNIG, Untersuch. landw. wicht. Stoffe, 2. Aufl. (1898), p. 196. Vgl. auch L. BEULAYGUE, Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 701 (1904). — 3) H. SCHJERNING, Zeitschr. analyt. Ch., Bd. XXXIX, p. 633 (1900).

noch sehr wenig untersucht worden. Eine zweite, dem Pflanzenreiche anscheinend eigentümliche Gruppe stellen die durch RITTHAUSENS Arbeiten näher bekannt gewordenen alkohollöslichen Samenproteine des Klebers dar, die einige Albumosencharakter hervortreten lassen. Man kann ihnen den von RITTHAUSEN herrührenden Namen „Gliadin" als Gruppenbezeichnung geben oder sie „Proteoside" nennen. Eine dritte Gruppe wird von den im Tier- und Pflanzenreiche weit verbreiteten Reserveeiweißstoffen gebildet, deren Repräsentant das Kasein ist, welche sich durch ihren Säurecharakter und Phosphorgehalt auszeichnen. Sie werden meist als Nukleoalbumine, Vitelline benannt. Da sie den Globulinen ähnlich sind, könnte auch der Name Phosphorglobuline gewählt werden. Als vierte und fünfte Gruppe sind die bisher ausschließlich aus dem Tierreiche bekannten, durch basische Eigenschaften und meist hohen Diamino-N-Gehalt ausgezeichneten Gruppen der Protamine und Histone anzuschließen, welche fast sicher auch im Pflanzenreiche (Spermatozoiden!) noch gefunden werden dürften.

Mit HOPPE-SEYLER können wir diesen genuinen Proteinstoffen die zusammengesetzten Eiweißverbindungen als Proteide anreihen. Sie zeichnen sich durch die Anfügung mehrerer bis zahlreicher oft hoch zusammengesetzter Gruppen aus, welche dem Eiweißkomplex sonst nicht eigen sind (Purin-, Pyrimidin-, Pentosenreste). KOSSEL nennt solche Gruppen „prosthetische". Von den Proteiden sind die Nukleoproteide auch im Pflanzenreiche als Bestandteile des Zellkerns wohlbekannt, und von den Glykoproteiden, zu welchen das tierische Mucin zählt, ist wenigstens ein Repräsentant in den Dioscoreaknollen durch ISHII nachgewiesen worden.

Um die Einteilung der Eiweißkörper haben sich außer HOPPE-SEYLER und KOSSEL in neuester Zeit noch besonders NEUMEISTER, WROBLEWSKI, CHITTENDEN und F. HOFMEISTER[1]) verdient gemacht.

I. Die Euproteine.

Albumine und Globuline, welche so viele Eigenschaften miteinander teilen, daß sie eine gemeinsame Behandlung finden können, pflegen auch im lebenden Organismus meist vergesellschaftet vorzukommen, da sie in den verdünnten Salzlösungen der Zellflüssigkeiten beide gut löslich sind. Sie enthalten nie Phosphor, geben alle typischen Fällungs- und Farbenreaktionen der Eiweißstoffe, liefern stets viel mehr Monamino-N als Diamino-N und sind in Alkohol unlöslich[2]). Durch Dialyse lassen sich beide Gruppen aus ihren Gemischen leicht trennen, da nach erfolgtem Ausdialysieren der Salze die Globuline gefällt werden, während die Albumine in Lösung bleiben.

Pflanzliche Albumine sind noch wenig studiert, am besten das Leukosin der Getreidesamen, welches CHITTENDEN und OSBORNE näher beschrieben. Neben Globulin ist auch im Frühjahrssafte des Phloëms der Bäume reichlich (nach eigenen Erfahrungen) Albumin vorhanden, über welches jedoch nähere Untersuchungen fehlen. Die tierischen Albumine sind anscheinend alle krystallisierbar bei langsamem

1) NEUMEISTER, Lehrbuch, l. c.; A. WROBLEWSKI, Centr. Physiol., Bd. XI, p. 306 (1897); Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 3045 (1897); CHITTENDEN, Centr. Physiol., Bd. XI, p. 497 (1897); F. HOFMEISTER, Ergebnisse d. Physiol., l. c. (1902), p. 794. Auch D. PRIANISCHNIKOW, Landw. Versuchstat., Bd. LX, p. 15 (1904). — 2) Über Differenzen zwischen Globulinen und Albuminen bezüglich der Ausfällung mit Alkohol: M. CHR. TEBB, Journ. of Physiol., Vol. XXX, p. 25 (1904).

Aussalzen mit Ammonsulfat und schwach saurer Reaktion. Nach OSBORNE und VORHEES ist das Weizenleukosin durch Sättigen der Lösung mit NaCl oder Bittersalz leichter fällbar als tierisches Albumin. Alle Albumine werden aber durch zwei Drittel bis ganz gesättigte $(NH_4)_2SO_4$-Lösung gefällt. Die Globuline fallen schon bei Halbsättigung aus, worauf J. POHL[1]) sein Trennungsverfahren gegründet hat. Weizenleukosin koaguliert bei 52°, Ovalbumin etwas höher. Die scharfe Scheidung der Globuline von den Albuminen durch ihre Unlöslichkeit in salzfreiem Wasser hat zuerst HOPPE-SEYLER durchgeführt. Im Pflanzenreiche bemühte sich dessen Schüler WEYL[2]), die Existenz der Globulinen nachzuweisen: doch gehört wohl der größte Teil der von WEYL, sowie der von CHITTENDEN und OSBORNE als Globuline angesprochenen pflanzlichen Eiweißstoffe zu den Vitellinen. In verdünnten Salzlösungen sind Globuline wie Albumine gut löslich; man kann die Globuline sowohl durch Halbsättigung mit $(NH_4)_2SO_4$ (POHL) als durch Sättigung mit $MgSO_4$ [HAMMARSTEN[3])] zur Abscheidung bringen. STARKE[4]) hat in neuerer Zeit versucht, die Globuline als Alkali-Albuminverbindungen hinzustellen; dies ist jedoch nach den Untersuchungen von WOLFF[5]) nicht berechtigt. In jüngster Zeit hat MOLL[6]) in POHLs Laboratorium gezeigt, daß Serumalbumin durch die Einwirkung von sehr verdünnten Alkalien in Globulin überzuführen ist. Vielleicht wird hierbei das Albumin in gewissem Grade hydrolysiert. Übrigens ist diese interessante Frage noch nicht abschließend bearbeitet.

II. Die Nukleoalbumine und Vitelline (Phytovitelline).

Die Nukleoalbumine (französische Autoren benützen diese Benennung für die Nukleoproteide) sind von hoher biologischer Bedeutung, indem sie die in Tier- und Pflanzenreich typisch vorkommenden Reserveeiweißvorräte bilden und sowohl im Dotter der Fisch- und Vogeleier, in der Säugetiermilch, als im Reserveprotein der Pflanzensamen für den jungen heranwachsenden Organismus die wichtigste N-haltige Nahrung darbieten. Schon VOGEL und BRACONNOT[7]) verglichen die Eiweißstoffe der Samen mit dem Käsestoff der Milch und später adoptierte auch LIEBIG die Bezeichnung Pflanzenkasein hierfür. In neuerer Zeit wurde diese Verwandtschaft von WEYL[2]) nicht anerkannt, welcher vielmehr die Samenproteine wegen ihres Mangels an Phosphor und ihrer Salzlöslichkeit den tierischen Globulinen anreihte. Auch CHITTENDEN und OSBORNE rechneten die Reserveproteine der Samen zu den Globulinen. Daß jedoch die Phytovitelline, wie WEYL die Reserveeiweißstoffe der Samen zu nennen vorschlug, wirklich unter die phosphorhaltigen Nukleoalbumine einzureihen sind, ist sehr wahrscheinlich geworden, seit WIMAN[8]) wenigstens für das Legumin nachgewiesen hat, daß es stets Phosphor enthält und bei der Pepsinverdauung ein phosphorhaltiges „Pseudonuklein" liefert. Die Nukleoalbumine sind von den komplexen Nukleoproteiden dadurch, daß letztere allein die prosthetischen Xanthin-

1) J. POHL, Arch. exp. Path., Bd. XX, p. 426 (1886). — 2) TH. WEYL, Pflüg. Arch., Bd. XII (1875); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. I, p. 72 (1877); HOPPE-SEYLER, med.-chem. Untersuch. (1867), p. 219. — 3) O. HAMMARSTEN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. VIII, p. 467. — 4) J. STARKE, Zeitschr. Biolog., Bd. XL, p. 419, 494 (1900). — 5) L. K. WOLFF u. A. SMITS, ibid., Bd. XLI, p. 437 (1901). — 6) L. MOLL, Hofmeist. Beitr., Bd. IV, p. 563 (1904). — 7) VOGEL, Schweigg. Journ., Bd. XX, p. 59 (1817); H. BRACONNOT, Ann. phys. chim. (2), Tome XLIII, p. 337 (1830). — 8) A. WIMAN, Malys Jahresber., Bd. XXVII, p. 21 (1897).

basen-, Pentosenreste enthalten, leicht scharf abzutrennen; doch muß noch die Zukunft lehren, inwiefern Beziehungen zu den Nukleinen in irgend einer Hinsicht vorhanden sind. Daß es auch komplizierte Nukleoalbumine gibt, lehrt die Erfahrung WALTERS[1]), wonach das Ichthulin der Karpfeneier Kohlenhydratreste enthält.

Alle Nukleoalbumine sind in Wasser wenig löslich, in Salzlösungen leicht löslich und können mit NaCl, $MgSO_4$ und $(NH_4)_2$ SO_4 ausgesalzen werden. OSBORNE und HARRIS[2]) haben für das Edestin des Hanfsamens die Löslichkeit in Salzen ausführlich untersucht. Die Koagulierungstemperatur liegt für die Phytovitelline[3]) meist hoch (70—100°) und ist nicht selten unscharf. Das Milchkasein sowohl wie die tierischen Vitelline und die Phytovitelline sind ausgesprochene Säuren; auch die Phytovitelline werden durch Säuren gefällt und bilden leicht Salze, welche oft schön kristallisieren. So stellte SCHMIEDEBERG[4]) das Magnesiumsalz des Bertholletia-Edestins her. Wie PALLADIN[5]) nachwies, wurden von WEYL und anderen Forschern die Kalksalze der Phytovitelline früher irrtümlich als besondere Eiweißstoffe: „Pflanzenmyosin" beschrieben. Die sauren Eigenschaften des Milchkaseins haben LAQUEUR und SACKUR[6]) eingehend studiert. Die Kaseinsalze sind in wässeriger Lösung nach diesen Autoren hydrolytisch gespalten. Das Kasein ist mindestens eine vierbasische Säure. Beim Trocknen bei 100° wird es bereits gespalten. Es ist übrigens noch nicht sicher, ob das Milchkasein einen einheitlichen Eiweißkörper repräsentiert. Wie zuerst LUBAWIN[7]) nachgewiesen hat, wird bei der Pepsin-HCl-Hydrolyse aus dem Kasein neben Albumosen ein resistenterer phosphorhaltiger Komplex gebildet: Pseudo- oder Paranuklein, welcher schließlich weiter unter Bildung von Phosphorsäure zerfällt. SALKOWSKI[8]) hat aus dem Pseudonuklein die phosphorhaltige Paranukleinsäure dargestellt, welche darin als Eiweißverbindung angenommen wird. Pseudonuklein spaltet, mit Alkali behandelt, sehr leicht H_3PO_4 ab. Aus Eidotter wurde Paranukleinsäure von LEVENE und ALSBERG[9]) gewonnen. Nach WIMAN zeigt auch das Legumin ein analoges Verhalten zu Pepsinsalzsäure. Kasein gibt bei der Hydrolyse wie ALEXANDER nachwies, keine Heteroalbumose und reichlich Protoalbumose. Die Phytovitelline sind in dieser Hinsicht noch nicht genau genug untersucht. Nach HAUSMANNS Feststellungen enthält Hanfedestin mehr Diamino-N als das Milchkasein. Der Phosphorgehalt des Legumin (0,35 Proz.) ist annähernd derselbe wie der des (außerdem eisenhaltigen) Ichthulin (0,43), aber viel kleiner als der P_2O_5-Gehalt

1) WALTER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XV, p. 477; LEVENE, ibid., Bd. XXXII, p. 281 (1901). — 2) TH. B. OSBORNE u. J. F. HARRIS, Biochem. Centr., Bd. II, Ref. 465 (1904). — 3) Vgl. die Zusammenstellung in V. GRIESSMAYER, Die Proteide der Getreidesamen etc. (1897). — 4) SCHMIEDEBERG, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. I, p. 205 (1877). Ferner DRECHSEL, Journ. prakt. Chem., Bd. XIX, p. 331 (1879); GRÜBLER, ibid., Bd. XXIII, p. 97 (1881). — 5) PALLADIN, Zeitschr. Biolog., Bd. XXXI, p. 191 (1895). — 6) LAQUEUR u. SACKUR, Hofmeisters Beitr., Bd. III, p. 184 (1903). Über das Kasein ist in neuester Zeit eine zusammenfassende Darstellung von R. W. RAUDNITZ (Ergebn. Physiologie, 2. Jahrg., Bd. I, p. 217 [1904]) geliefert worden. Über Eidottervitellin: TH. B. OSBORNE u. G. F. CAMPBELL, Journ. Americ. Chem. Soc., Vol. XXII, p. 413 (1900). — 7) LUBAWIN, Hoppe-Seylers med.-chem. Unters. (1871), p. 463; Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 2237 (1877); SEBELIEN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XX, p. 443 (1894); MORACZEWSKI, ibid., p. 28; SALKOWSKI, Pflüg. Arch., Bd. LXIII, p. 401 (1896); WROBLEWSKI, Chem. C., 1895, Bd. I, p. 229. — 8) E. SALKOWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXII, p. 245 (1901). — 9) LEVENE u. ALSBERG, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXI, p. 543 (1901).

des Milchkasein (0,85 Proz. P). Labenzym wirkt nach NEUMEISTER[1]), welcher den Angaben von PETERS widerspricht, nur auf Milchkasein und nicht auf Phytovitelline ein. Die Phytovitelline erinnern durch die rein rote Biuretprobe und die Löslichkeit des Salpetersäureniederschlages in der Wärme an das Verhalten der Albumosen.

III. Die alkohollöslichen Samenproteine.

In den Pflanzensamen, besonders bei Gramineen verbreitet, findet sich eine eigentümliche Gruppe von Eiweißstoffen, welche sich durch ihre hochgradige Löslichkeit in starkem Alkohol sehr auszeichnen. Sie sind ein Hauptbestandteil des Getreideklebers, in welchem bereits 1820 TADDEI[2]) einen alkohollöslichen Anteil als „Gliadin" von dem alkoholunlöslichen „Zymom" unterschied. LINK[3]) hob die Ähnlichkeit des Klebers mit Eiweiß hervor, und in der Folge wurde der Kleber häufig mit dem tierischen Leim verglichen, und BERZELIUS[4]) wie andere Chemiker sprachen von Pflanzenleim. Bisher hat sich aber kein Anhaltspunkt für eine nähere Verwandtschaft des tierischen Glutin mit den alkohollöslichen Pflanzenproteinen ergeben. Die in Rede stehenden Substanzen, die man auch als „Gliadine" bezeichnen kann, sind leichter löslich in 70--80proz. Alkohol als in Wasser, besonders bei Gegenwart von Salzen; in absolutem Alkohol jedoch unlöslich. Ihre opaleszente wässerige Lösung ist durch Kochsalz fällbar. Das „Zein" aus Mais ist nach OSBORNE gegen die Einwirkung verdünnter Alkalien resistent; es geht beim Erwärmen mit Wasser oder sehr schwachem Alkohol in eine unlösliche Modifikation über. Die Eiweißreaktionen sind die gewöhnlichen. Zein enthält nach HENDERSON[5]) sehr viel Ammoniak-N (21,1 Proz.). PICK[6]) vermutet, daß nähere Beziehungen zwischen den Gliadinen und Protalbumosen bestehen.

IV. Histone und Protamine.

Als Histone wird eine Gruppe tierischer Eiweißstoffe von ausgeprägt basischem Charakter zusammengefaßt, welche, an verschiedene Stoffe (Nuklein, Hämatin) gebunden, sehr verbreitet vorkommen. Da sie gewiß noch im Pflanzenreiche nachzuweisen sein werden, seien ihre wichtigsten Merkmale kurz angeführt, die besonders an dem Histon aus dem Zellkernproteid der Erythrocyten der Gans [KOSSEL 1884[7])] und dem Histon aus dem Thymus-nukleoproteid [LILIENFELD[8])], ferner an dem Globin, dem Paarling des Hämatins im Hämoglobin [FR. N. SCHULZ[9])], studiert wurden.

Die in Wasser leichtlöslichen Histone koagulieren nur aus salzhaltigem Wasser; sie sind durch Ammonsulfat und Bittersalz aussalzbar; bei Gegenwart von Ammonsalz werden sie durch Ammoniak ge-

---

1) NEUMEISTER, Lehrbuch, l. c., p. 242; R. PETERS, Dissert. Rostock, 1894. — 2) TADDEI, Annals of Philos., May 1820; Schweigg. Journ. Bd. XXIX, p. 514 (1820). — 3) H. F. LINK, Schweigg. Journ., Bd. XIV, p. 294 (1815). — 4) BERZELIUS, Pogg. Ann., Bd. X, p. 247 (1827). — 5) Y. HENDERSON, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIX, p. 47 (1899). — 6) E. P. PICK, ibid., Bd. XXVIII, p. 253 (1899). — 7) A. KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VIII, p. 511 (1884). — 8) LILIENFELD, ibid., Bd. XVIII, p. 473 (1893); HUISKAMP, ibid., Bd. XXXII, p. 145 (1901); Bd. XXXIV, p. 32 (1901); E. ABDERHALDEN u. P. RONA, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLI, p. 278 (1904); F. MALENGREAU, La Cellule, Tome XXI, Heft 1 (1904); C. FOÀ, Atti Accad. Linc. Vol. XIII, p. 414 (1904). — 9) FR. N. SCHULZ, ibid., Bd. XXIV, p. 449 (1898). Über das Scombron: BANG, ibid., Bd. XXVII, p. 463 (1899).

fällt. Die Alkaloidreaktionen gelingen schon in neutraler Lösung. Die Biuretprobe ist violett. MILLONS Probe fällt sehr schwach aus, die α-Naphtholreaktion negativ. Der Gehalt an N ist sehr groß: Über 18 Proz., beim Scombron 19,79 Proz. Die meisten enthalten sehr viel Diaminostickstoff. Nach den Erfahrungen von ABDERHALDEN und RONA über die Hydrolyse von Thymushiston ist der Aufbau dieser Substanz ebenso kompliziert, wie die Struktur anderer Eiweißstoffe.

Protamine sind eine Reihe merkwürdiger Eiweißstoffe aus Fischsperma, deren erster Vertreter von MIESCHER[1]) 1874 im Lachssperma gefunden wurde. KOSSEL[2]) hat sich um die nähere Kenntnis der Protamine sehr verdient gemacht. Vielleicht könnten ähnliche Substanzen noch in pflanzlichen Spermatozoiden nachgewiesen werden. Die Protamine sind aus ihrer wässerigen Lösung mit NaCl oder $(NH_4)_2SO_4$ aussalzbar, beim Erhitzen koagulieren sie nicht, mit Säuren bilden sie gutkristallisierende Salze; sie sind schwefelfrei. Man erhält bei den Protaminen die Eiweißfällungen mit Schwermetallsalzen, die Alkaloidreaktionen (meist sogar in alkalischer Lösung), ferner die Biuretprobe; MILLONS und ADAMKIEWICZ-HOPKINS Reaktion fallen negativ aus. Für das Sturinsulfat ermittelte KOSSEL als Minimalformel $C_{30}H_{57}N_{17}O_6$; es enthält 25 Proz. Stickstoff. Vom Stickstoff ist der allergrößte Teil (über 90 Proz.) Diaminostickstoff. Dementsprechend entstehen bei der Hydrolyse reichlich Lysin, Arginin und Histidin. KOSSEL[3]) hat jedoch bei der Hydrolyse einer Reihe von Protaminen auch die verschiedensten Monaminosäuren erhalten, so daß der Aufbau der Protamine nicht so einfach sein dürfte, wie früher von KOSSEL und anderen Forschern angenommen worden war.

RUPPEL[4]) fand in Tuberkelbazillen einen an Nuklein gebundenen Eiweißstoff, das Tuberkulosamin, welches vielleicht ein Protamin ist.

Zur Darstellung der Protamine zog KOSSEL nach Erschöpfung des Materials mit Alkohol dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure aus, fällte das Protaminsulfat aus seiner Lösung mit Alkohol, löste den Niederschlag in Wasser und fällte mit Natriumpikrat aus. Nach Zusatz von Schwefelsäure zur Zerlegung des Pikrates wurde mit Äther die Pikrinsäure ausgeschüttelt und das reine Protaminsulfat gewonnen.

V. Die Glukoproteide.

Die als „Glukoproteide" zusammengefaßten tierischen Eiweißstoffe sind reichlich in allen tierischen Schleimabsonderungen vorhanden, und die Mucine der Schleimsekrete repräsentieren typische Glukoproteide. Selbst verdünnte wässerige Lösungen zeigen noch die starke Viskosität. Beim Kochen mit Säuren spalten alle Glukoproteide viel Kohlenhydratgruppen ab. Da neuerdings von ISHII ein Mucin aus Dioscoreaknollen angegeben wurde, wäre nach einschlägigen Befunden noch weiter zu suchen, und u. a. wäre es nicht unmöglich, daß auch pflanzliche Membranschleime von Pilzen, Algen oder Bakterien echte Mucine enthalten.

1) F. MIESCHER, Verh. Naturf.-Ges. Basel, Bd. VI, p. 138 (1874); Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 376 (1874); Arch. exp. Path., Bd. XXXVII, p. 100 (1896). — 2) A. KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 176 (1896); Bd. XXV, p. 165 (1898); Bd. XXVI, p. 588 (1899); KURAJEFF, ibid., Bd. XXVI, p. 524 (1898); Bd. XXXII, p. 197 (1901); GOTO, ibid., Bd. XXXVII, p. 94 (1902). Die Chemie der Spermatozoen behandelt zusammenfassend R. BURIAN, Ergebn. Physiol., 3. Jahrg., Bd. I, p. 48 (1904). — 3) A. KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XL, p. 311 (1903); KOSSEL u. H. D. DAKIN, ibid., p. 564. — 4) W. RUPPEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVI, p. 218 (1898).

Die stark viskösen wässerigen Lösungen der Glukoproteine koagulieren nicht beim Erhitzen. Sie verlieren ihre schleimige Beschaffenheit leicht durch Behandlung mit Säure oder Alkali. Die Lösungen reagieren sauer und werden durch Säuren gefällt. Sehr verdünntes Alkali löst die Mucine besser als Wasser. Von den Eiweißreaktionen fällt MILLONS Probe nur dürftig aus; der N-Gehalt ist relativ gering. Nach den Befunden von FÜRTH [1]) scheinen die Kohlenhydratgruppen der Mucine aus niederen Tierklassen aus amidierten Derivaten vom Glukosamintypus zu bestehen. In einem Falle wiesen SCHULZ und DITTHORN [2]) unter den Hydratationsprodukten Galaktosamin nach (Eiweißdrüse des Frosches).

VI. Die Nukleoproteide.

Trotz relativ bedeutender Fortschritte in den beiden letzten Dezennien sind unsere derzeitigen Kenntnisse von diesen so wichtigen Substanzen, welche wahrscheinlich in jedem Zellkern vorhanden sind, noch sehr lückenhaft. Lange Zeit wurden die Nukleoproteide von den gleichfalls phosphorhaltigen Nukleoalbuminen nicht unterschieden, bis durch KOSSEL [3]) 1879 bei dem von HOPPE-SEYLER [4]) entdeckten Hefenuklein unter den Spaltungsprodukten Hypoxanthin gefunden wurde, welchem sich bald Xanthin und Guanin anreihen ließen. Die von SALOMON [5]) aufgestellte Ansicht, daß Xanthinbasen auch bei der Fibrinverdauung entstehen, erwies sich als irrig, weil aus den beigemengten Leukocyten Nukleoproteide mitgespalten werden, und man konnte alsbald die Abspaltung von Xanthinbasen mit KOSSEL [6]) als charakteristische Eigenschaft der Nukleoproteide hinstellen. Der Versuch, die Metaphosphorsäureverbindungen von Eiweißstoffen mit Nukleinen zu vergleichen [7]), führte schließlich zur Auffassung, daß eine Verwandtschaft der Nukleine mit solchen Phosphaten ausgeschlossen sei, wenn auch einige Ähnlichkeiten im reaktionellen Verhalten vorhanden sind. Ein wichtiger Fortschritt war die Erkenntnis KOSSELS [8]), daß ein Histon beim Aufbau bestimmter Zellkernproteide beteiligt ist. 1889 lehrte ALTMANN [9]), daß man aus den Nukleinen phosphorreiche Säuren abspalten kann, die Nukleinsäuren, welche sich mit Eiweiß und Albumosen zu nukleinähnlichen Niederschlägen vereinigen. Durch KOSSELS Arbeiten wurden die Spaltungsprodukte der Nukleinsäuren weiter aufgeklärt und nachgewiesen, daß regelmäßig Xanthin-, Pyrimidinderivate und Kohlenhydratgruppen neben Phosphorsäure gebildet werden.

---

1) O. v. FÜRTH, Hofmeisters Beitr., Bd. I, p. 252 (1902). Zusammenstellung über Glykoproteide FÜRTH, Vergl. Physiologie (1903), p. 382; KOSSEL, Deutsche med. Woch., Bd. XVII, p. 1297 (1891); COHNHEIM, Eiweißkörper (1903). Über Schneckenmucin: BRACONNOT, Ann. chim. phys. (3); Tome XVI, p. 313 (1846); O. HAMMARSTEN, Pflüg. Arch., Bd. XXXVI, p. 373 (1886); F. MÜLLER, Zeitschrift Biol., Bd. XLII, p. 468 (1902). MALENÜK, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 616 (1904). — 2) FR. N. SCHULZ u. DITTHORN, Zeitschrift physiol. Chem., Bd. XXIX, p. 373 (1900). — 3) KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. III, p. 284 (1879). — 4) HOPPE-SEYLER, Med.-chem. Untersuch., Heft 1 (1866), p. 142; Heft 4, p. 500; Zeitschr. physiol. Chem., Bd. II, p. 427 (1878). — 5) G. SALOMON, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 574 (1878); Bd. XII, p. 95 (1879); Bd. XIII, p. 1160 (1880). — 6) KOSSEL, Verh. physiol. Gesellsch., Berlin 1891. — 7) LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 598 (1888); Pflüg. Arch., Bd. XLVII, p. 155 (1890); J. POHL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIII, p. 292 (1889); GIERTZ, ibid., Bd. XXVIII, p. 115 (1899); E. FULD, Hofmeist. Beitr., Bd. II, p. 155 (1902). — 8) KOSSEL, Pflüg. Arch., 1884, p. 307; Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VIII p. 511 (1884); C. FOA, Atti Accad. Linc., Vol. XIII, p. 342 (1904). — 9) R. ALTMANN, Arch. Physiol., 1889, p. 524.

KOSSEL und LILIENFELD[1]) stellten für den Aufbau des Nukleoproteids der Erythrocyten der Gans folgendes Schema auf:

	Histon	
Nukleohiston löslich in Wasser, zerfällt bei Behandlung mit HCl oder $Ba(OH)_2$ oder $Ca(OH)_2$ in		Eiweiß
	Nuklein (Leukonuklein) Säurecharakter, löslich in Mineralsäuren — zerfällt bei Behandlung m. stark. Alkoh. in	Nuklein- (hier Adenyl-)säure. Diese gibt bei Säurehydrolyse Purinbasen, Thymin, Lävulinsäure, H_3PO_4

Die nativen Nukleoproteide hat man wahrscheinlich höchstens in sehr seltenen Fällen zu Gesicht bekommen, und Spaltungsreaktionen ließen sich bisher nicht mit Sicherheit ausschließen. Es handelt sich um wasserlösliche koagulierbare Stoffe, welche aussalzbar sind, Eiweißcharakter besitzen und saure Eigenschaften aufweisen. Die vorhandenen Elementaranalysen[2]) haben wohl noch keine definitive Geltung. Wichtig ist, daß sich stets ein hoher Phosphorgehalt (0,3 bis 3 Proz. P) ergab und Eisengehalt ebenfalls die Regel zu sein scheint. Von pflanzlichen Nukleoproteiden wurde durch PETIT[3]) dasjenige des Gerstensamens und durch ASCOLI[4]) das der Hefe als eisenhaltig erkannt. Das Eisen ist stets in einer durch die Reagentien auf 2-wertige und 3-wertige Fe-Ionen nicht nachweisbaren Form vorhanden. Über die optische Aktivität von Nukleoproteiden haben GAMGEE und JONES[5]) Mitteilungen gemacht. Die mikrochemische Erkennung der Nukleoproteide wird am häufigsten durch die intensive Speicherung von bestimmten Anilinfarben durch nukleoproteidreiche Zellorgane (FLEMMINGs Chromatin des Zellkerns) versucht. Doch hat HEINE[6]) den näheren Nachweis geführt, daß man auf Grund dieses Verhaltens kaum eine Entscheidung über die Lokalisation und Veränderung verschiedener Nukleoproteide führen kann und Täuschungen nicht ausgeschlossen sind. Im allgemeinen dürfte es aber zutreffen, daß nukleoproteidreiche Zellorgane „basische Anilinfarben" im Sinne EHRLICHs stärker speichern als nukleinfreie Teile, und deshalb aus geeigneten Farbstoffmischungen (Fuchsin-Methylenblau, Fuchsin-Jodgrün) den blauen resp. grünen Farbstoff an sich ziehen [AUERBACHs Chromatophilie, Cyanophilie, Erythrophilie[7])]. Doch ist es ganz unsicher, mit AUERBACH auf die „Cyanophilie" und „Erythrophilie" die Existenz verschiedener Nukleine zu fundieren, ja selbst nicht sicher, ob in allen Fällen die „cyanophilen" Organe auch wirklich die

1) KOSSEL u. LILIENFELD, Arch. Physiol., 1892, p. 128; KOSSEL u. NEUMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 2215. C. FOÀ, Archivio di Fisiolog., Vol. II, p. 96 (1904). — 2) Vgl. HAMMARSTEN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIX, p. XIX (1894); UMBER, Centr. Physiol., 1900, p. 462. — 3) PETIT, Compt. rend., Tome CXI, p. 995 (1893). — 4) A. ASCOLI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVIII, p. 426 (1899). — 5) A. GAMGEE u. W. JONES, Hofmeisters Beitr., Bd. IV, p. 10 (1903); Proc. Roy. Soc., Vol. LXXII, p. 100 (1903). — 6) L. HEINE, ibid., Vol. XXI, p. 494 (1896). — 7) AUERBACH, Berlin. Akad., 1891, p. 713; P. SCHOTTLAENDER, Ber. bot. Ges., 1892, Bd. X, p. 27; ROSEN, AUERBACH, Bot. C., Bd. L, p. 8 (1892); ROSEN, ibid., Bd. LX, p. 115 (1894); Cohns Beitr. Biol., Bd. V (1892).

nukleinreicheren sein müssen, wie verschiedenfach angenommen wurde[1]). Von MONTI und LILIENFELD, ferner von POLACCI[2]) wurde versucht, die Nukleoproteide durch eine Phosphorsäureprobe mit molybdänsaurem Ammon + HNO_3 mikrochemisch nachzuweisen; eine Kritik dieses Verfahrens hat HEINE[3]) geliefert. Man hat ferner den Eisennachweis als Nukleinprobe herangezogen: durch längere Behandlung mit Ammonsulfid und Anstellung der Berlinerblauprobe [MACALLUM[4])] oder nach Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure [GILSON[5])]. Endlich wurde nach MIESCHERS Vorgange auf botanischem Gebiete besonders durch ZACHARIAS[6]) die Spaltung der Nukleoproteide mit Pepsin-HCl benutzt und aus dem Rückbleiben „unverdaulichen" Nukleins auf Nukleoproteide geschlossen. Auch diese Probe ist nicht eindeutig, da Verdauungsfermente das Nuklein nicht unverändert lassen müssen, und andererseits noch andere komplexe Proteide durch Pepsin schwer angreifbare Rückstände liefern. Immerhin geben die chromatinreichen Zellkernchromosomen starke MILLONsche Probe, Eisenreaktion, Molybdänprobe neben der Farbstoffspeicherung, woraus mindestens auf Nebeneinandervorkommen von viel Eiweißstoffen mit Nukleinsäuren geschlossen werden darf.

Das aus dem Erythrocytenkernproteid der Gans abspaltbare Histon wurde von KOSSEL[7]) näher charakterisiert. Auch im Thymusnukleoproteid ist wohl ein abspaltbares Histon vorhanden[8]). Doch ist es zweifelhaft, ob in allen Nukleoproteiden Histonkomplexe vorhanden sind, da, wie MIESCHER und KOSSEL gezeigt haben, reifes Fischsperma an Protamine gebundene Nukleinsäuren enthält. Über die Nukleinpaarlinge pflanzlicher Nukleoproteide ist bisher nichts bekannt geworden.

Der bei der Pepsin-Salzsäurehydrolyse von Nukleoproteiden verbleibende phosphorsäurereiche unlösliche Rückstand wird seit MIESCHER als Nuklein bezeichnet. Hierin ist der Gesamtphosphor des nativen Proteides vorhanden, dessen Histon oder andere Nukleinpaarling der weiteren Hydrolyse verfällt. Durch schwache Natronlauge läßt sich, wie KOSSEL zeigte, derselbe Effekt erzielen, und das Hefenuklein wurde auf diese Weise gewonnen. Ob freies Nuklein in den Organismen vorkommt, ist unbekannt. Die bisher dargestellten Nukleine, welche kaum als streng reine Substanzen gelten dürften, enthielten 4—7 Proz. Phosphor, haben stärker saure Eigenschaften als die nativen Proteide, und sind in Säure schwer löslich. Pepsin-HCl löst den Angaben von MILROY[9]) zufolge manche Nukleine; auch UMBER[10]) gibt an, daß Pankreasnukleoproteid bei der peptischen Verdauung fast völlig in Lösung geht. Noch viel energischer wirken tryptische Enzyme ein, wie die

1) E. ZACHARIAS, Ber. bot. Ges., Bd. XI, p. 188 (1893); LILIENFELD, Physiol. Ges. Berlin, 1892/93, No. 2; Arch. Physiol., 1893, p. 391; MALFATTI, Bot. Centr., Bd. LV, p. 152 (1893). — 2) LILIENFELD u. MONTI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XVII, p. 410; POLACCI, Malpighia, Bd. VIII, p. 94. — 3) L. HEINE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 132 (1896). Auch RACIBORSKI, Bot. Ztg., 1894, Sp. 245. — 4) MACALLUM, Zeitschr. wiss. Mikr., Bd. IX, p. 337 (1892). — 5) GILSON, Rep. Brit. Assoc. Adv. Scienc., 1892, p. 778. — 6) ZACHARIAS, Bot. Ztg., 1881, p. 169, 827; 1882, p. 651; Ber. bot. Ges., Bd. XIX, p. 377 (1901); Bd. XI, p. 293 (1893); Bd. XVI, p. 185 (1898). — 7) KOSSEL, Pflüg. Arch., 1884, p. 307; Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VIII, p. 511 (1884). — 8) LILIENFELD, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XVIII, p. 473 (1893); HUISKAMP, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXII, p. 145 (1901); Bd. XXXIX, p. 55 (1903); BANG, Hofmeist. Beitr., Bd. IV, p. 115 (1903); Biochem. C., 1903, Ref. 625. — 9) T. H. MILROY, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 307 (1896). — 10) F. UMBER, Centr. Physiol., 1901, p. 334.

Bildung von Xanthinbasen bei der Autolyse (Selbstgärung) der Hefe zeigt [SALKOWSKI[1])] und die Erfahrungen von POPOFF[2]) und ARAKI[3]) über Trypsinwirkung und Erepsinwirkung auf Nuklein lehren. Das Hefenuklein hatte vielleicht schon BRACONNOT und andere ältere Autoren[4]) in Händen; eine genaue Vorschrift zu seiner Bereitung gab KOSSEL[5]). Das von PETIT[6]) aus Gerstenembryonen und gekeimter Gerste dargestellte Nukleinpräparat dürfte noch viel unzersetztes Nukleoproteid enthalten haben.

Nach STUTZER[7]) enthalten die Schimmelpilze vom Gesamtstickstoff
19,86 Proz. Amid u. Pepton-N, 39,39 Proz. Eiweiß-N, 40,75 Proz. Nuklein-N
und Hefe
10,11 Proz. Amid u. Pepton-N, 63,80 Proz. Eiweiß-N, 26,09 Proz. Nuklein-N
wobei es allerdings fraglich ist, ob auch der ganze „Nuklein-N“ Nukleoproteiden entspricht. KLINKENBERG[8]) bestimmte bei verschiedenen pflanzlichen Materialien den „Nuklein-N“, Nukleinschwefel und Nukleinphosphor und fand, daß die Relation von P : N : S bei Mohnsamen, Erdnuß, Raps, Baumwollsamen sich annähernd gleich stellte, während die Hefe abwich. Von Elementaranalysen der Nukleine seien angeführt:

Hefenuklein (KOSSEL):
40,81 Proz. C; 5,38 Proz. H; 15,98 Proz. N; 6,19 Proz. P; 0,38 Proz. S

Gerstenuklein (PETIT):
43,18 Proz. C; 6,64 Proz. H; 12,86 Proz. N; 1,11 Proz. P und 0,195 Eisen

Leukocytennuklein (HOPPE-SEYLER):
49,58 Proz. C; 7,10 Proz. H; 15,02 Proz. N; 2,28 Proz. P

Über die quantitative Nukleinbestimmung sind die Angaben von KOSSEL[9]) zu vergleichen.

Wie erwähnt, liefern die Nukleine bei vorsichtiger Spaltung einerseits Eiweißkomplexe, andererseits Nukleinsäure; letztere enthält wieder den Gesamt-Nukleinphosphor. Eine andere Spaltung des Nukleins würde nach der Auffassung von SIEGFRIED[10]) bei der Bildung der Phosphorfleischsäure (im Muskelextrakt gefunden) unterlaufen, welche SIEGFRIED als peptonartiges Nuklein („Nukleon“) ansieht. Die Nukleinsäuren wurden zuerst durch ALTMANN[11]) unzersetzt gewonnen, welcher auch erkannte, daß das von MIESCHER[12]) aus Lachssperma dargestellte „Nuklein“ eine Nukleinsäure gewesen ist. Abgesehen von der Hefenukleinsäure und der Weizennukleinsäure, sind alle besser gekannten Nukleinsäuren tierischer Provenienz. Sie sind insgesamt bedeutend reinere Präparate als die Nukleine selbst. Um die Methodik der Darstellung von Nuk-

---

1) SALKOWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIII, p. 506 (1881); REH, Hofmeist. Beitr., Bd. III, p. 569 (1903) fand bei der Autolyse von Lymphdrüsen auch Uracil und Thymin. — 2) P. M. POPOFF, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XVIII, p. 533 (1894). — 3) ARAKI, ibid., Bd. XXXVIII, p. 84 (1903). — 4) BRACONNOT, Ann. chim. phys., Tome XLVII, p. 60 (1831); QUEVENNE, Journ. pharm., Tome XXIV, p. 265 (1838); SCHLOSSBERGER, Lieb. Ann., Bd. LI, p. 193; PASTEUR, Die Alkoholgärung (1858), p. 86; BÉCHAMP, Compt. rend., Tome LXI, p. 689 (1868). — 5) KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. III, p. 284 (1879); Bd. IV, p. 290 (1880). — 6) S. Anm. 3, p. 64. — 7) STUTZER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VI, p. 155, 572 (1882). — 8) W. KLINKENBERG, ibid., p. 566. — 9) KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VII, p. 7 (1883). — 10) M. SIEGFRIED, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 515 (1895); TH. R. KRÜGER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 95 (1896); PANELLA, Biochem. Centr., 1903, Ref. 1405. — 11) R. ALTMANN, Arch. Physiol., 1889, p. 524. — 12) MIESCHER, Verh. Naturf.-Ges. Basel, Bd. VI, p. 138 (1874).

leinsäuren haben sich im weiteren KOSSEL und NEUMANN[1]), LEVENE[2]), BANG[3]) und OSBORNE[4]) verdient gemacht; meist wird das Nuklein durch vorsichtige Anwendung von Essigsäure gespalten. Die Nukleinsäuren sind in kaltem Wasser wenig löslich, besser in heißem Wasser, leicht löslich in Alkalien, fällbar durch Mineralsäuren oder schwach sauren verdünnten Alkohol. Von den Eiweißreaktionen gelingen die Xanthoproteinprobe und die Probe nach ADAMKIEWICZ-HOPKINS; die Alkaloidreagentien und Schwermetallsalze fällen Nukleinsäuren. Die wässerige Lösung der Tritikonukleinsäure ist nach OSBORNE[5]) optisch aktiv, rechtsdrehend. Reine Nukleinsäuren sind schwefelfrei und frei von Eiweißkomplexen; ihr Phosphorgehalt steigt bis über $9\frac{1}{2}$ Proz. Als Säuren sind sie zweibasisch. Die Molekularformel ist unbekannt und gewiß sehr hoch anzunehmen. Über die prozentische Zusammensetzung von Nukleinsäure mögen folgende elementaranalytische Daten Aufschluß geben:

Nukleinsäure aus Pankreas	36,5 % C	4,69 % H	16,7 % N	20,16 % P_2O_5	LEVENE
Nukleinsäure aus Stockfischsperma	36,73	5,12	16,78	20,47	LEVENE
Nukleinsäure aus Tuberkelbacillus	38,78	6,32	9,42	29,40	LEVENE
Pankreasnukleinsäure	38,94	5,82	14,19	9,04 % P	
Milznukleinsäure	35,00	5,77	12,51	10,31	
„ aus d. Kabeljausperma	—	—	9,49	13,22	
Hefenukleinsäure	—	—	—	12,73	
Tuberkelbacillennukleinsäure	33,36	6,14	9,42	13,05	
Tritikonukleinsäure	34,65	4,30	15,88	8,70	OSBORNE

Alle Nukleinsäuren enthalten außerdem Eisen.

Der Hefenukleinsäure gaben MIESCHER und SCHMIEDEBERG[6]) die Formel $C_{40}H_{54}(OH)_5N_{14}O_{27}P_4$, der Nukleinsäure aus Lachssperma $C_{40}H_{52}N_{14}O_{25}P_4$ [SCHMIEDEBERG[7])]; OSBORNE erteilte der Tritikonukleinsäure die Formel $C_{41}H_{61}N_{16}P_4O_{31}$.

Bei der Oxydation von Thymusnukleinsäure mit $Ca(MnO_4)_2$ erhielten KUTSCHER und SEEMANN[8]) Harnstoff und Imidoharnstoff, aber keine Harnsäure.

Dank der Forschungen von KOSSEL, LEVENE, STEUDEL und anderer Forscher sind die Endprodukte der hydrolytischen Spaltung der Nukleinsäuren heute ziemlich genau bekannt. Es sind dies: Phosphorsäure, Kohlenhydratgruppen, Purinbasen und Pyrimidinderivate; dazu kommen

1) A. KOSSEL u. A. NEUMANN, Arch. Physiol., 1894, p. 194; NEUMANN, ibid., 1899, Suppl., p. 552. — 2) P. A. LEVENE, Chem. C., 1901, Bd. II, p. 644; Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXII, p. 541 (1901); Centr. Physiol, 1900, p. 488; Journ. Americ. Chem. Soc., Vol. XXII, p. 329 (1900). — 3) J. BANG u. RAASCHOU, Hofmeist. Beitr., Bd. IV, p. 175 (1903); Biochem. C., 1903, Ref. 624. — 4) OSBORNE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVI, p. 85 (1902); MENDEL u. UNDERHILL, Amer. Journ. Physiol., Vol. VIII, p. 377 (1903). — 5) OSBORNE, Chem. C., 1903, Bd. I, p. 1144. — 6) MIESCHER u. SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Path., Bd. XXXVII, p. 1 (1896). — 7) SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Path., Bd. XLIII, p. 57 (1899); HERLANT, ibid., Bd. LIV, p. 149 (1900). — 8) F. KUTSCHER u. J. SEEMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 3023 (1903).

als sekundäre Produkte der Zersetzung Ammoniak und Ameisensäure. Wenig bekannt sind hingegen die bei der Hydrolyse von Nukleinsäuren auftretenden Zwischenprodukte. Zu diesen wird wohl NEUMANNS „Nukleinsäure b" gehören, welche aus der „Säure a" durch längeres Kochen mit Alkali entsteht; bei weiterer Alkalieinwirkung entsteht die in kaltem Wasser leicht lösliche Nukleothyminsäure, welche in saurer Lösung Xanthinbasen und die phosphorhaltige Thyminsäure abspaltet; das Barytsalz der letzteren soll der Formel $C_{16}H_{23}N_3O_{12}P_2Ba$ entsprechen [1]. Auch die Nukleotinphosphorsäure von SCHMIEDEBERG [2]) ist ein neben Adenin und Guanin entstehendes intermediäres Hydratationsprodukt. Es ist hier endlich die bei der Einwirkung von Alkalien auf Hefenukleinsäure entstehende Plasminsäure KOSSELS [3]) zu nennen, welche bis 27 Proz. Phosphor und maskiertes Eisen enthält, und Xanthinbasen bei der Spaltung liefert. Als Formel der Plasminsäure wurde $C_{15}H_{28}N_6P_6O_{30}$ angegeben. Diese Säuren sind wohl alle kaum allgemein charakteristische Abbauprodukte der Nukleinsäuren.

Als regelmäßig zu erhaltende Endprodukte der Nukleinsäurehydrolyse sind anzuführen:

1. Phosphorsäure. Dieselbe soll nach SCHMIEDEBERG [4]) in esterartiger Bindung vorliegen, und ein Molekül Nukleinsäure dürfte $2\,P_2O_5$ enthalten. SCHMIEDEBERG fand eine Hälfte, OSBORNE bei Tritikonukleinsäure $^1/_4$ des Gesamtphosphors leichter abspaltbar als den übrigen P.

2. Kohlenhydratgruppen. KOSSEL [5]) wies zuerst Pentose und Hexose unter den Produkten der Säurehydrolyse von Hefenukleinsäure nach, was bezüglich der Pentose durch HAMMARSTEN und BANG [6]) auch bei anderen Nukleinsäuren bestätigt wurde. Schon früher war durch KOSSEL und NOLL [7]) Lävulinsäure als Spaltungsprodukt der Nukleinsäure bei Säurehydrolyse festgestellt worden. Ob jedoch in allen Fällen Hexosen- neben Pentosenreste in den Nukleinsäuren anzunehmen sind, ist noch fraglich, nachdem aus manchen Nukleinsäuren, wie der Tritikonukleinsäure (OSBORNE), bisher Lävulinsäure, nicht gewonnen werden konnte. Pentosen wurden anscheinend im Hydratationsgemische von Nukleinsäuren noch niemals vermißt. Für die aus Pankreasnuklein erhältliche Pentose führte zuerst NEUBERG [8]) den Nachweis, daß es sich um l-Xylose handle. Nachdem auch anderweitig über den gleichen Befund aus anderen Nukleinsäuren berichtet wurde [9]), darf man den Rest

---

1) Vgl. hierzu NEUMANN, Arch. Physiol., 1898, p. 374; 1899, Suppl. p. 552; KOSSEL-NEUMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 2753 (1893); Arch. Phys., 1894, p. 194; Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 74 (1896); S. KOSTYTSCHEW, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIX, p. 545 (1903). — 2) SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Pathol., Bd. XLIII, p. 57 (1899); C. L. ALSBERG, ibid., Bd. LI, p. 239 (1904). — 3) KOSSEL, Arch. Physiol., 1893, p. 160; ASCOLI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVIII, p. 426 (1899); Centr. Physiol., 1900, p. 486. — 4) S. Anm. 7, p. 67. — 5) KOSSEL, Verhandl. physiol. Ges., Berlin 1892, 14. Okt. — 6) HAMMARSTEN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIX, p. 19 (1894); BANG, ibid., Bd. XXVI, p. 133, 145 (1898). — 7) NOLL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXV, p. 430 (1898); KOSSEL-NEUMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 2215 (1894); K. INOUYE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. LXII, p. 117 (1904). — 8) C. NEUBERG, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 1467 (1902). Demnach hat die Harnpentose, welche NEUBERG (ibid., Bd. XXXIII, p. 2243 [1900]), als r-Arabinose erkannte, mit dem Zerfall von Nukleinen wahrscheinlich nichts zu tun. — 9) Vgl. J. WOHLGEMUTH, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVII, p. 475 (1903). Von früherer Literatur vgl. LEVENE, ibid., p. 402; ARAKI, Bd. XXXVIII, p. 98 (1903); OSBORNE u. HARRIS l. c.; BLUMENTHAL, Zeitschr. klin. Med., Bd. XXXIV, p. 160 (1898); Berl. klin. Wochenschr., Bd. XXXIV, p. 245 (1897); J. BANG, Deutsche med. Wochenschr., 1897, p. 324; LANGSTEIN, Ergeb. d. Physiol., 1. Jahrg., Bd. I, p. 90 (1902).

der Xylose als sehr verbreitete Gruppe im Molekül der Nukleinsäuren ansehen. KOSSEL konnte bei der Thymusnukleinsäure noch einen zweiten Lävulinsäure bildenden, jedoch nicht reduzierenden Komplex nachweisen, welcher hinsichtlich seiner Bedeutung noch unbekannt ist. OSBORNE und HARRIS nehmen an, daß im Molekül der Tritikonukleinsäure drei Pentosengruppen enthalten sein dürften. Die Angabe von BANG [1]), daß die als Guanylsäure bezeichnete Nukleinsäure aus Pankreasproteid reichlich bei der Hydrolyse Glyzerin liefere, welches als Glyzerinphosphorsäure vorgebildet sei, hat für pflanzliche Nukleinsäuren noch keine Bestätigung erfahren.

3. Purinbasen. Die direkte Entstehung von Purinbasen aus Nuklein wurde zuerst 1879 für das Hefenuklein durch KOSSEL erwiesen, welcher daraus Hypoxanthin und Xanthin, und sodann auch Guanin und Adenin darstellte [2]). Hiervon war, ohne daß der Zusammenhang mit Nukleinen klargelegt wurde, schon 1850 das Hypoxanthin durch SCHERER [3]) aus Ochsenmilz dargestellt. KOSSEL schlug vor, als die Xanthinbasen oder Purinbasen als charakteristische Spaltungsprodukte der Nukleine erkannt worden waren, dieselbe deswegen als „Nukleinbasen" zu bezeichnen. Ihr Vorkommen als regelmäßige Abbauprodukte der Nukleine ist von hohem biologischen Interesse, weil es nahe liegt, die frei im Tier- und Pflanzenkörper vorkommenden Purinderivate (Harnsäure der Tiere, die Methylxanthine im Pflanzenorganismus) mit den Nukleinen in genetischen Zusammenhang zu bringen; in der Tat hat SPITZER [4]) für Xanthin und Hypoxanthin, und SCHITTENHELM [5]) für Adenin und Guanin gezeigt, daß diese Stoffe durch Gewebsfermente (Milzextrakt, Leber, Lunge) in Harnsäure fast quantitativ überführt werden. Es wäre interessant, andererseits die Wirkung pflanzlicher Gewebsfermente auf die Nukleine kennen zu lernen.

Wie E. FISCHER [6]) gezeigt hat, stehen alle vier Alloxur- oder Nukleinbasen in engstem Zusammenhang. Von der Stammform der ganzen Stoffgruppe $C_5H_4N_4$ ausgehend, welche die tautomeren Formen:

```
N = CH                      N = CH
|    |                      |    |
CH   C — N \           und  CH   C — NH \
||   ||     > CH            ||   ||       > CH
N  — C — NH /               N  — C — N  /
```

haben kann, dem Purin mit dem Purinkohlenstoffkern

```
1) N — 6) C
   |      |
2) C   5) C — 7) N \
   |      |         > 8) C,
3) N — 4) C — 9) N /
```

1) J. BANG, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXI, p. 411 (1900). — 2) KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. III, p. 284; Bd. IV, p. 290; Bd. V, p. 267; Bd. VI, p. 422 (1882); Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 1928 (1885). — 3) SCHERER, Lieb. Ann., Bd. LXXIII, p. 328 (1850). — 4) W. SPITZER, Arch. Physiol., Bd. LXXVI, p. 192 (1899). Die ersten Versuche rühren her von T. HORBACZEWSKI, Monatsh. Chem., Bd. XII, p. 221 (1891). — 5) A. SCHITTENHELM, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 251 (1904); Bd. XLIII, p. 228 (1904). — 6) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 549 (1897); Bd. XXXI, p. 2550 (1898); Bd. XXXII, p. 435—504 (1899). Winke über den mikrochemischen Nachweis der Purinbasen bei J. COURMONT u. CH. ANDRÉ, Compt. rend. soc. biol., Tome LVII, p. 131 (1904). Synthese der Xanthinstoffe: W. TRAUBE, Lieb. Ann., Bd. CCCXXXI, p. 64 (1904).

welcher zwei Harnstoffresten und einer verbindenden ungesättigten dreigliedrigen Kohlenstoffkette entspricht, kann man auffassen:

Das Hypoxanthin als 6-Oxypurin:

```
NH — CO
|    |
CH   C — NH
||   ||     \
||   ||      CH
N —— C — N  /
```

Das Xanthin als 2,6-Dioxypurin:

```
NH — CO
|    |
CO   C — NH
|    ||     \
|    ||      CH
NH — C — N  /
```

Das Adenin als 6-Aminopurin:

```
N = CNH2
|    |
CH   C — NH
||   ||     \
||   ||      CH
N —  C — N  /
```

Das Guanin als 2-Amino-6-Oxypurin:

```
       NH — CO
       |    |
NH2 ·  C    C — NH
       ||   ||     \
       ||   ||      CH
       N —  C — N  /
```

Das Hypoxanthin wurde von KOSSEL aus dem mit Barythydrat neutralisierten H_2SO_4-Hydrolysengemisch durch Ausfällung mit ammoniakalischer Silberlösung erhalten. KOSSEL wies es später auch in der Weizenkleie, in Lycopodium, Senfsamen nach, SALOMON in Lupinensamen, wo es wohl stets aus Nuklein stammen dürfte. Ein quantitatives Verfahren (Bestimmung als Hypoxanthinsilberpikrat) hat BRUHNS [1]) angegeben.

Auch das Xanthin ist durch verschiedene Untersuchungen als sehr verbreitetes Spaltungsprodukt von Nukleinen erkannt worden. Es läßt sich durch die leichtere Löslichkeit seines Silberdoppelsalzes vom Hypoxanthin trennen, und durch Ammonzusatz aus der Lösung fällen.

Das Adenin wurde zuerst aus Rinderpankreas durch KOSSEL [2]) dargestellt, und hierauf aus Hefenuklein gewonnen. Nach BRUHNS [3]) läßt es sich vom Hypoxanthin durch Überführung in die Pikrate trennen; Adeninpikrat ist schwer löslich, das Hypoxanthinsalz in kaltem Wasser leicht löslich. Es gibt nach BRUHNS auch eine Adenin-Hypoxanthinverbindung, welche in Nukleinsäuren vorkommen könnte.

Das von UNGER [4]) im Guano entdeckte Guanin wurde als Produkt der Hefeautolyse von SCHÜTZENBERGER [5]) neben Xanthin und Hypoxanthin gefunden. KOSSEL und SCHINDLER [6]) bestätigten sein Vorkommen. Erwähnenswert ist seine Entstehung aus Vernin bei Behandlung mit Salzsäure [LIPPMANN [7])]. Mit konzentrierter Salzsäure auf 200° erhitzt, zerfällt es glatt in Ammoniak, Kohlensäure, Ameisensäure und Glykokoll.

---

1) BRUHNS, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIV, p. 557 (1890). — 2) KOSSEL, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 79; Zeitschr. physiol. Chem., Bd. X, p. 248 (1886). — 3) BRUHNS, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIV, p. 533 (1890); Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 225 (1890). — 4) B. UNGER, Lieb. Ann., Bd. LIX, p. 58 (1846). — 5) SCHÜTZENBERGER, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 192. — 6) KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VI, p. 422 (1882); SCHINDLER, ibid., Bd. XIII, p. 432 (1889). — 7) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 2653.

Adenin erleidet dieselbe Spaltung. Durch Ammonabspaltung und Wasseraufnahme (bei der Fäulnis!) gibt Adenin Hypoxanthin und Guanin Xanthin. Alle vier Basen fällt man aus dem Hydratationsgemisch mit ammoniakalischem Silbernitrat, zersetzt den Niederschlag mit heißer Salpetersäure und erhitzt unter Harnstoffzusatz bis zur Lösung. Beim Erkalten scheiden sich die $AgNO_3$-Doppelsalze des Guanin, Adenin und Hypoxanthin kristallinisch aus, während die Xanthinverbindung in Lösung bleibt und daraus durch Ammonzusatz gefällt wird. Die drei erstgenannten Basen werden durch Zerlegen der Silberverbindung mit Schwefelammonium in der Wärme frei gemacht, und man trennt das Guanin durch Digerieren mit warmem Ammon ab, in dem es unlöslich ist. Das Adenin und Hypoxanthin trennt man mittelst Natriumpikrat [Kossel, Schindler, Bruhns l. c., Salkowski, Salomon [1])]. Es ist noch unbekannt, ob die Reste der genannten Alloxurbasen zu 2—4 gemeinsam in „gemischten" Nukleinsäuren anzunehmen sind, oder ob bei der Nukleinspaltung mehrere Nukleinsäuren mit gleichen Alloxurbasenradikalen gebildet werden. In der Pankreasnukleinsäure fand Bang [2]) nur Guanin, weshalb er sie als „Guanylsäure" bezeichnet. Doch wies Levene [3]) auch Adenin nach. In der Thymusnukleinsäure wurden durch Kossel und Inoko [4]) mehrere Xanthinbasen nachgewiesen, und in dem Hefenuklein, wie schon erwähnt, durch Kossel alle vier Basen gefunden. Die Tritikonukleinsäure ergibt nach Osborne und Harris Adenin und Guanin, ebenso die Nukleinsäure aus Lachssperma nach Schmiedeberg. Ob die Verknüpfung des Phosphors mit den Purinbasenresten eine direkte ist oder nicht, ist wohl noch nicht sicher entschieden. Burian [5]) nimmt wegen der Unfähigkeit der Nukleinsäuren, mit Diazoverbindungen zu reagieren, an, daß das N-Atom 7 der Nukleinbasen mit dem Phosphor verknüpft sei: z. B. Guanin:

```
        HN — CO      P
         |    |     /
  NH₂ · C    C — N
        ||   ||     >CH
         N — C — N
```

4. Pyrimidinbasen. Die Abkömmlinge des Pyrimidin mit ihrem Kohlenstoffkern

```
N — C
|   |
C   C
|   |
N — C
```

repräsentieren die Verbindung eines Harnstoffrestes mit einer dreigliedrigen Kohlenstoffkette, während die Purinbasen an die letztere zwei Harnstoffreste geknüpft haben. Pyrimidinbasen und Purinderivate stehen, wie die Synthesen der letzteren mehrfach gezeigt haben, in engerem

---

1) Salkowski, Virch. Arch., Bd. L, p. 193; Salomon, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 195 (1883); Neubauer, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. VII, p. 398. — 2) J. Bang, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVI, p. 133 (1898). — 3) Levene, ibid., Bd. XXXVII, p. 404 (1903). — 4) Kossel, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 74 (1896); Y. Inoko, ibid., Bd. XVIII, p. 540 (1893). — 5) R. Burian, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 708 (1904); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 297 (1904).

chemischen Zusammenhang; eine physiologische Beziehung hat sich bisher nicht ergeben.

Wie STEUDEL[1]) ausgeführt hat, ist andererseits die chemische Möglichkeit gegeben, daß sich Pyrimidinderivate aus Ureido-Aminosäuren bilden. Von Pyrimidinderivaten sind als nukleinspaltende Produkte nachgewiesen das Uracil oder 2,6-Dioxypyrimidin, das Thymin oder 5-Methyl-2,6-Dioxypyrimidin und das Cytosin oder 6-Amino-2-Oxypyrimidin.

Nachdem durch GORUP BESANEZ[2]) aus Thymusdrüse eine Base „Thymin" angegeben war, stellten KOSSEL und NEUMANN 1894 das Thymin aus der Thymusnukleinsäure und Rindermilz dar. Auch SCHMIEDEBERGS „Nukleosin"[3]) war mit Thymin identisch. Das Thymin kristallisiert, entspricht nach der Bestimmung des Molekulargewichtes der Formel $C_5H_6N_2O_2$. Die Vermutung von KOSSEL und JONES[4]), daß es ein Pyrimidinderivat sei, wurde durch STEUDEL[5]) und schließlich auch durch die gelungene Synthese des Thymin durch E. FISCHER und ROEDER[6]) bestätigt. Thymin hat die Konstitution

```
NH — CO
|     |
CO    C·CH3
|     ||
NH — CH
```

Die Ausbeute an Thymin war bei den einzelnen Nukleinsäuren verschieden groß[7]).

Das Uracil wurde zuerst durch ASCOLI[8]) aus dem Hefenuklein dargestellt. Es ist jedoch seither auch aus Tritikonukleinsäure (OSBORNE und HARRIS) gewonnen worden und durch KOSSEL und STEUDEL[9]) im Tierreiche weit verbreitet vorgefunden worden. Seine Synthese wurde durch FISCHER und ROEDER[10]) vollzogen und damit die Substanz als 2—6-Dioxypyrimidin

```
NH — CO
|     |
CO    CH
|     ||
NH — CH
```

erkannt.

Cytosin wurde 1894 durch KOSSEL und NEUMANN zuerst aufgefunden bei der Spaltung der Thymusnukleinsäure mit Schwefelsäure. KOSSEL und STEUDEL[11]) erhielten dieselbe Base aus Störtestikeln und stellten die Formel $C_4H_5N_3O$ fest. Da es mit salpetriger Säure Uracil lieferte, war seine Konstitution als Aminooxypyrimidin wahrscheinlich.

---

1) STEUDEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIX, p. 136 (1903). — 2) E. v. GORUP BESANEZ, Lieb. Ann., Bd. LXXXIX, p. 114 (1854). — 3) SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Path., Bd. XXXVII, p. 100. — 4) KOSSEL u. JONES, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIX, p. 20 (1899); GULEWITSCH, ibid., Bd. XXVII, p. 292 (1899). — 5) STEUDEL u. KOSSEL, ibid., Bd. XXIX, p. 303 (1899); STEUDEL, ibid., Bd. XXX, p. 539 (1900); Chem. C., 1901, Bd. I, p. 443. — 6) E. FISCHER u. G. ROEDER, Berl. Akad., 1901, Bd. XII, p. 268. — 7) Vgl. LEVENE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIX, p. 133 (1903). — 8) A. ASCOLI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXI, p. 161 (1900). — 9) KOSSEL u. STEUDEL, ibid., Bd. XXXVII, p. 245 (1902). — 10) FISCHER u. G. ROEDER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 3751 (1901). — 11) KOSSEL u. STEUDEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVII, p. 178 (1902); ibid., p. 377; Bd. XXXVIII, p. 49 (1903).

Dadurch, daß es bei der Oxydation mit Permanganat Biuret gibt, ist seine Konstitution durch das Formelbild

$$\begin{array}{lcl} N & = & C \cdot NH_2 \\ | & & | \\ CO & & CH \\ | & & \| \\ NH & - & CH \end{array}$$

bestimmt. Cytosin wurde auch als Spaltungsprodukt der Hefenukleinsäure [KOSSEL und STEUDEL, LEVENE [1]] und der Tritikonukleinsäure von WHEELER und JOHNSON [2]) gefunden. Dieselben Autoren haben das Cytosin auch synthetisch dargestellt [3]).

Alle drei Pyrimidinbasen sind durch ihre intensive Rotfärbung beim Erwärmen mit Chlorwasser und etwas Ammoniak charakterisiert (WEIDELS Reaktion), ähnlich wie die Purinbasen nach Eindunsten mit Salpetersäure die „Murexidprobe" nach Befeuchten mit NH_3 zeigen. Thymin wurde bisher mit Sicherheit aus pflanzlichen Nukleinen noch nicht gewonnen. Zur Darstellung des Thymin sei auf die Vorschrift von KOSSEL und JONES [4]) verwiesen. Bei der Isolierung des Uracil wird dessen Fällbarkeit mit Phosphorwolframsäure benutzt, und nach Zerlegung des Niederschlages mit Baryt das Uracil als Silberverbindung gefällt (vgl. OSBORNE und HARRIS l. c.). Zur Darstellung des Cytosin hat KUTSCHER [5]) methodische Angaben geliefert.

Auf Grund der Kenntnis dieser hydrolytischen Endprodukte der Nukleinsäuren sind wir derzeit aber noch nicht imstande, uns eine Vorstellung von der Konstitution der Nukleinsäuren zu machen. Einige Versuche in dieser Richtung sind zwar von J. BANG und von OSBORNE und HARRIS unternommen worden; doch dürften dieselben weit davon entfernt sein, ein endgültiges Bild vom Aufbau der Nukleinsäuren zu liefern. STEUDEL [6]) fand in den Hydratationsprodukten von Thymusnukleinsäure etwa 75 Proz. des Gesamtstickstoffes der Nukleinsäure wieder.

Anhang: **Proteide unbekannter Natur.**

Bereits ältere Beobachtungen von HARTIG und von SACHS zeigten, daß das Protoplasma nicht die gewöhnlichen Eiweißreaktionen direkt zu geben pflegt. Es läßt in der Tat manches vermuten, daß hochzusammengesetzte Proteide nicht näher bekannter Natur, welche die Reaktionen genuiner Albumine nicht sämtlich zeigen, beim Aufbau des Plasmas eine wichtige Rolle spielen. Ein solches Proteid (allerdings ist die Einheitlichkeit und Reinheit des Präparates erneuter Untersuchung bedürftig) haben REINKE und RODEWALD [7]) aus dem Preßrückstande der Fuligoplasmodien gewonnen und unter der Bezeichnung „Plastin" beschrieben. Das Plastin ist nach REINKES Angaben unlöslich in Alkohol, Wasser, 10 Proz. NaCl, 0,2 Proz. HCl, auch in verdünnten Alka-

---

1) LEVENE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIX, p. 4 (1903); Americ. Journ. of Physiol., Vol. IX, p. 17 (1904). — 2) H. L. WHEELER u. JOHNSON, Chem. C., 1903, Bd. I, p. 1311. — 3) WHEELER u. JOHNSOHN, Biochem. C., 1903, Ref. 1286. — 4) S. Anm. 4, p. 72. — 5) KUTSCHER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVIII, p. 170 (1903). Zur Trennung der Pyrimidinbasen ferner LEVENE, ibid., p. 80; Bd. XXXIX, p. 133 (1903). — 6) H. STEUDEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 165 (1904). — 7) REINKE u. RODEWALD, Untersuch. üb. d. Protoplasma, Heft 2 (1881); REINKE u. KRÄTZSCHMAR, ibid., Heft 3 (1883).

lien; erst beim Kochen mit stärkeren Alkalien geht es in Lösung. Als prozentische Zusammensetzung wird angegeben 53,49 Proz. C, 7,22 Proz. H, 11,92 Proz. N; nach späteren Untersuchungen von REINKE und KRÄTZSCHMAR ist das Plastin phosphorhaltig. Nach ZACHARIAS[1]) löst konzentrierte Salzsäure das Plastin; in Pepsin-HCl quillt es auf, ohne das eigentümlich glänzende Aussehen des Nukleins im mikroskopischen Bilde zu zeigen. O. LOEW[2]) hat nachgewiesen, daß das mit Kali gelöste Plastin nach seiner Fällung mit Essigsäure die gewöhnlichen Eiweißreaktionen gibt. Weitere Untersuchungen werden zu zeigen haben, inwiefern Nukleoproteide mit dem Plastin etwas zu tun haben, und ob wir es tatsächlich mit einem bestimmten Typus von Proteiden zu tun haben. Vom „Cytoglobin" DEMMES[3]) darf man wohl ohne weiteres behaupten, daß es sich um Leukocyten-Nukleoproteide gehandelt haben dürfte.

Der Eiweißstoffwechsel der Pilze und Bakterien.

Neunundzwanzigstes Kapitel: Die Proteinsubstanzen der Bakterien und Pilze.

§ 1.

Die Eiweißstoffe der Bakterien.

NENCKI[4]) in Gemeinschaft mit SCHAFFER war der erste, welcher den Versuch unternahm, bakterielle Eiweißstoffe darzustellen und näher zu charakterisieren; doch haben seine Angaben durch den Umstand, daß keine reinen Kulturen analysiert wurden und durch die eingreifende Behandlung zur Darstellung des Bakterienproteins den aktuellen Wert eingebüßt und wir haben NENCKIS „Mykoprotein", welches er aus Fäulnis-Bakteriengemischen ohne gehörige Sonderung von den Substrateiweißstoffen und nach Behandlung mit Laugen und Säuren gewann, nur als Gemisch verschiedener Hydratationsprodukte der nativen Proteide anzusehen; das Gleiche gilt von NENCKIS später dargestelltem Anthraxprotein. So wie NENCKI, so haben auch spätere Autoren, die aber, wie CRAMER und BRIEGER[5]), besondere Vorsicht anwendeten, um die reinen Bakterienmassen von ihrer Unterlage zu sondern, gefunden, daß der Eiweißgehalt aller untersuchten Bakterien ein außerordentlich hoher ist.

---

1) E. ZACHARIAS, Botan. Ztg., 1887, p. 281. — 2) O. LOEW, Bot. Ztg., 1884, p. 113. — 3) W. DEMME, Dissert. Dorpat, 1890. Über die Organproteide oder „Stromine" ferner W. S. KRAWTSCHENKO, Biochem. Centr., Bd. III Ref. 615 (1904). — 4) M. NENCKI, Beitr. z. Biol. d. Spaltpilze, 1880; NENCKI u. SCHAFFER, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 2386 (1879); Journ. prakt. Chem., Bd. XX, p. 443 (1879); SCHAFFER, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIII, p. 302 (1881); NENCKI, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 2605 (1884). — 5) BRIEGER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XV, p. 134 (1891).

So fand man für

	Protein der Trockensubstanz	
Bacillus erythematis nodosi	64,2 Proz.	BOVET[1])
„ diphtheriae	63,4 „	DZIERZGOWSKI[2])
Spirillum cholerae asiaticae	65 „	CRAMER[3])
Pfeiffers Kapselbacillus auf 5 Proz. Pepton	70 „	CRAMER[4])
ein Wasserbacillus „	79,6 „	
Pneumoniebacillus „	79,8 „	
Rhinosklerombacillus „	76,2 „	
ein Wasserbacillus	63,5 „	NISHIMURA[5])
Rotzbacillus	47,84 „	SCHWEINITZ u. DORSET[6])
Tuberkelbacillus	55,87 „	
Fäulnisbakterienmischung	84,2 „	NENCKI[7])

Wie CRAMERS Angaben zu entnehmen ist, unterliegt jedoch je nach der Natur des Nährbodens der Eiweißgehalt merklichen Schwankungen, und auf eiweißarmem dextrosereichem Substrat, oder auf eiweißfreier USCHINSKYscher Nährlösung ist der Eiweißgehalt verschiedener Bakterien bis um 20 Proz. verringert gefunden worden. Energisches Wachstum muß andererseits nicht mit höherem Proteingehalt verknüpft sein. Durch die Arbeiten von BRIEGER, HELLMICH[8]), HAMMERSCHLAG[9]), BUCHNER[10]), NISHIMURA[5]), HOFFMANN[11]) ist bekannt geworden, daß man verschiedenfach aus Bakterien Eiweißstoffe vom Verhalten genuiner Eiweißsubstanzen erhalten kann, und mehrere Autoren haben (jedoch noch nicht näher charakterisierte) Bakterienglobuline und -albumine angegeben. WEYLS[12]) „Toxomucin“ aus Tuberkelbazillen war ein Gemenge von Eiweiß mit Nukleoproteiden. Die vom Bacterium gliscrogenum im menschlichen Harn gebildeten schleimigen Massen bestehen nach MALERBA[13]) aus wirklichem Mucin. Auch LEPIERRE[14]) hat über bakterielle Mucinproduktion berichtet, sowie in neuerer Zeit RETTGER und HEIM[15]).

Die von früheren Autoren, wie VANDEVELDE, DREYFUSS, GOTTSTEIN[16]) bereits vermutete Existenz von Nukleoproteiden in Bakterien, hat sich durch verschiedene eingehende Studien der neueren Zeit bestätigen lassen. Schon die Arbeit von NISHIMURA erbrachte den Nachweis, daß sich aus Bakterien die aus Nukleinen darstellbaren Xanthinbasen gewinnen lassen, und GALEOTTI[17]) konnte aus Bacillus ranicidus ein Nuklein herstellen. RUPPEL[18]) zeigte, daß Tetanusbazillen sowie

1) V. BOVET, Monatsh. Chem., Bd. IX, p. 1152 (1888). — 2) DZIERZGOWSKI u. REKOWSKI, Arch. soc. biol., 1892, p. 167. — 3) E. CRAMER, Arch. Hyg., Bd. XVI, p. 151 (1892). — 4) CRAMER, ibid., Bd. XXII, p. 167 (1895). — 5) T. NISHIMURA, Arch. Hyg, Bd. XVIII, p. 318 (1893). — 6) E. DE SCHWEINITZ u. M. DORSET, Journ. Amer. chem. Soc., Vol. XVII, p. 605 (1895). — 7) S. Anm. 4, p. 74. — 8) HELLMICH, Arch. exp. Pathol., Bd. XXVI, p. 328. — 9) HAMMERSCHLAG, Centr. f. Med., 1891, No. 1. — 10) BUCHNER, Berlin. klin. Wochenschr., 1890, p. 673, 1084. — 11) K. v. HOFFMANN, Wien. klin. Wochenschr., 1894, p. 712; Chem. C., 1895, Bd. I, p. 347. — 12) TH. WEYL, Deutsche med. Wochenschr., 1891, p. 256. — 13) P. MALERBA, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XV, p. 539. — 14) LEPIERRE, Compt. rend., Tome CXXVI, p. 761 (1898). — 15) L. F. RETTGER, Biochem. Centr., Bd. II, Ref. 173 (1903); L. HEIM, Münch. med. Wochenschr., 1904, p. 426 (für Milzbrandbazillen). — 16) VANDEVELDE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VIII, p. 367 (1884); DREYFUSS, ibid., Bd. XVIII, p. 358; GOTTSTEIN, Virch. Arch., Bd. CXXXIII, p. 296. — 17) G. GALEOTTI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXV, p. 48 (1898); Chem. C., 1898, Bd. II, p. 54. — 18) G. RUPPEL, Zeitschr. physiol. Chem.,Bd. XXVI, p. 218 (1898). Die Proteine (1900), p. 86.

Tuberkelbazillen Nuklein von typischem Verhalten ergeben. Die Nukleinsäure aus dem Tuberkelbazillennuklein oder RUPPELS „Tuberkulinsäure" enthält 9,2—9,4 Proz. P und gibt bei ihrer Spaltung Tuberkulothyminsäure, Guanin, Xanthin und Adenin. LEVENE[1]) erhielt aus Tuberkelbazillen-Nukleinsäure sowohl Thymin als Uracil und Cytosin. 100 g Tuberkelbazillen lieferten RUPPEL 8,5 g Tuberkulinsäure, 24,5 g Nukleoprotamin, 23 g Nukleoproteid. Von dieser Tuberkulinsäure ist die SCHWEINITZsche Tuberkulinsäure[2]), die noch weiterer Aufklärung bedarf, jedenfalls verschieden. BENDIX[3]) wies auch die Abspaltbarkeit von Pentose aus dem Tuberkelbazillenproteid nach. Mit dem Nukleoproteid der Milzbrandbazillen beschäftigte sich TIBERTI[4]); aus Diphtheriebazillen stellte ARONSON[5]) eine Nukleinsäure dar. Als Stoffe, welche wahrscheinlich aus irgend welchen Verbindungen von Nukleinsäuren bestehen, faßt A. MEYER[6]) Inhaltskörperchen auf, welche zuerst in Spirillum volutans beobachtet wurden, Die „Volutanskugeln" kommen übrigens auch in anderen Bakterien vor. Sie färben sich stark mit Methylenblau oder Karbolfuchsin, ohne auf Zusatz von 1 Proz. H_2SO_4 sich wie die übrigen Partien des Zellinhaltes rasch zu entfärben. MEYER hält diese Inhaltskörper für Reservestoffe und hat die Benennung „Volutin" für die hypothetische Substanz dieser Körner vorgeschlagen. Die Untersuchungen hierüber sind noch nicht abgeschlossen.

Sehr dubiös klingt die Angabe von FERMI[7]), daß Mikroben auf stickstofffreiem Substrate keinen Stickstoff enthalten.

Anhang: Die Proteide der Myxomyceten.

Die Analyse des Plasmodiums von Fuligo varians durch REINKE und RODEWALD[8]) hat gezeigt, daß darin verschiedene Eiweißstoffe vorkommen. Die Hauptmasse bildet, diesen Autoren zufolge, das von Pepsinsalzsäure nicht hydrolysierbare „Plastin" (vgl. p. 73) (27,4 Proz.), ferner wurden andere Proteide als Vitellin (5 Proz.) und Myosin (1 Proz.) unterschieden, sodann „Peptone und Peptonoid" (4 Proz.). Diese Stoffe bedürfen aber erneuter Untersuchung nach modernen Gesichtspunkten. Wichtig ist REINKEs Nachweis, daß Nukleinbasen auch aus dem Myxomycetenplasmodium erhalten werden. Nukleoproteide sind demnach auch hier aller Wahrscheinlichkeit nach zugegen.

§ 2.

Die Eiweißstoffe der Saccharomyceten.

Die Proteinstoffe der Hefe versuchten bereits SCHLOSSBERGER[9]), MULDER und SCHÜTZENBERGER zu gewinnen; doch hatten diese For-

1) P. A. LEVENE, Journ. of Med. Research, Vol. XII, p. 251 (1904). — 2) SCHWEINITZ u. DORSET, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 1188. — 3) E. BENDIX, Deutsche med. Wochenschr., Bd. XXVII, p. 18 (1901); Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 406; vgl. auch P. KRAWKOW, Kochs Jahresber., Bd. XII, p. 75 (1901). — 4) N. TIBERTI, Biochem. Centr., 1903, Ref. 777. — 5) H. ARONSON, Arch. Kinderheilkunde, Bd. XXX, p. 23 (1900); Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 471. — 6) A. MEYER, Praktikum d. bot. Bakterienkunde (1903), p. 80; Botan. Ztg., 1904, I. Abt., p. 113; GRIMME, Method. d. Bakterienfärb., Dissert. Marburg, 1902. — 7) CL. FERMI, Centr. Bakt. (II), Bd. II, p. 505 (1896). — 8) J. REINKE u. RODEWALD, Untersuch. botan. Labor. Göttingen (1881), Heft 2. — 9) SCHLOSSBERGER, Lieb. Ann., Bd. LXXX; SCHÜTZENBERGER u. DESTREM, Compt. rend., Tome LXXXVIII, p. 383 (1879); vgl. auch A. MAYER, Gärungschemie (1895), p. 111.

scher, sowie später NENCKI[1]), welcher sein „Mykoprotein" auch von der Hefe angibt, nur zersetzte Substanzen in Händen. Die Stickstoff- und Eiweißbestimmungen bei Hefe zeigen, daß der Proteingehalt der Hefe ein sehr hoher sein muß. NÄGELI[2]) gab für untergärige Hefe 45 Proz. „Albumin" und 2 Proz. „Pepton" an. Der Gesamt-N-Gehalt von Hefe bewegt sich zwischen 9—12 Proz. der Trockensubstanz. STUTZER[3]) fand 8,65 Proz. Gesamt-N; hiervon waren 10,11 Proz. Amid- und Pepton-N, 63,8 Proz. Eiweiß-N, 26,09 Nuklein-N. Nach MATTHEWS[4]) sind etwa 90 Proz. des Stickstoffes der Hefe als Eiweiß- und Nuklein-N vorhanden. Der N-Gehalt der Hefe ist übrigens nicht in allen Lebensstadien gleich und WIJSMAN[5]) fand ihn während der Gärung sich sehr stark erhöhend und dann abnehmend; jahrelang aufbewahrte Hefe zeigt sehr stark verringerten N-Gehalt [DUCLAUX[6])]. Zur Darstellung der Hefeproteide eignet sich vor allem die von BUCHNER ausgebildete Methode des Auspressens des Zellsaftes. WROBLEWSKI[7]) konnte so im Hefepreßsafte Globuline, Albumine, Nukleoalbumine, Proteosen und mucinartige Stoffe nachweisen. Weniger intakte Proteine erhält man durch Digerieren der Hefe mit Äther oder Formaldehyd, doch wurden in solchen Digestionsgemischen durch SCHRÖDER[8]) und BOKORNY[9]) ebenfalls noch Eiweißstoffe, welche nach ihrem Verhalten Albumine und Proteosen darstellen, isoliert. Die von NÄGELI und DUCLAUX erwähnte, in heißem Alkohol lösliche Eiweißsubstanz der Hefe ist wohl ebenfalls den Proteosen zuzuzählen. SCHRÖDER hat auch die Abbauprodukte der Hefeproteide näher untersucht.

Die aus Nukleoproteiden stammenden Xanthinbasen hatte bei der Autodigestion der Hefe schon SCHÜTZENBERGER[10]) nachgewiesen. MIESCHER, sowie HOPPE-SEYLER[11]) gelang hierauf die Gewinnung von Nuklein aus Hefe. Der Zusammenhang zwischen der Xanthinbasenbildung und dem Hefenuklein wurde aber erst durch die grundlegenden Arbeiten KOSSELS klar, welcher später auch das Adenin, neben dem schon früher bekannten Xanthin, Hypoxanthin und Guanin, als Derivat des Hefenukleins erkannte[12]). KOSSEL gewann das Hefenuklein durch Einbringen des ausgewaschenen Hefeschlammes in sehr verdünnte Natronlauge, worauf sofort in verdünnte Salzsäre hineinfiltriert wurde. Der Niederschlag wurde mit Salzsäure, Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet. Er enthielt 40,81 Proz. C, 5,38 Proz. H, 15,98 Proz. N, 6,19 Proz. P, 0,38 Proz. S. Das Hefenuklein, mit welchem sich noch LIEBERMANN[13]), LASCHÉ[14]), KLINKENBERG[15]) in der Folge befaßten, ist derzeit dank der schönen Arbeiten von KOSSEL und seiner Schüler

1) S. Anm. 4, p. 74. — 2) C. v. NÄGELI, Sitz.-Ber. München. Akad., 1878, 4. Mai. — 3) STUTZER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VI, p. 572 (1882). — 4) MATTHEWS, Kochs Jahresber., 1897, p. 84. — 5) H. P. WIJSMAN, Chem. Centr., 1891, Bd. II, p. 759; Kochs Jahresber., 1891, p. 120. — 6) DUCLAUX, Traité Microbiol., T. III, p. 153, 459 (1900). — 7) A. WRÓBLEWSKI, Centr. Physiol., 1898, p. 699. — 8) R. SCHRÖDER, Hofmeist. Beitr., Bd. II, p. 389 (1902). — 9) TH. BOKORNY, Botan. Centr., Bd. LXXXVI, p. 326 (1901). — 10) SCHÜTZENBERGER, Compt. rend., Tome LXXVIII, p. 493 (1874); auch NÄGELI, Lieb. Ann., Bd. CXCIII, p. 322 (1878); LEHMANN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IX, p. 563 (1885). — 11) HOPPE-SEYLER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. II, p. 427 (1879). — 12) A. KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. III, p. 284 (1879); Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 1928 (1885). Über die in Hefeextrakten vorkommenden Xanthinbasen auch K. MICKO, Zeitschr. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, Bd. VII, p. 257 (1904). — 13) L. LIEBERMANN, Pflüg. Arch., Bd. XLVII, p. 155 (1890). — 14) A. LASCHÉ, Kochs Jahresber., 1895, p. 49. — 15) W. KLINKENBERG, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VI, p. 566 (1882).

NEUMANN, ASCOLI, STEUDEL u. a.[1]) eines der bestgekannten Nukleine. Die Formel der Hefenukleinsäure ist nach MIESCHER und SCHMIEDEBERG[2]) $C_{40} H_{54} (OH)_5 N_{14} O_{27} P_4$. Den Paarling des Hefenukleins im nativen Proteid kennt man noch nicht. Durch Einwirkung von Alkali auf Hefenukleinsäure entsteht KOSSELS Plasminsäure[3]) $C_{15} H_{28} N_6 P_6 O_{30}$, welche auch eisenhaltig ist. Als hydrolytische Spaltungsprodukte der Hefenukleinsäure kennt man Phosphorsäure; l-Xylose, eine Hexose und noch einen unbekannten Kohlenhydratkomplex; Xanthin, Hypoxanthin, Guanin und Adenin; Uracil und Cytosin. Von den erwähnten Purinbasen erhielt NISHIMURA[4]) (bezogen auf die 24,3 Proz. betragende Trockensubstanz der Hefe): 0,0265 Proz. Xanthin oder 0,11 des Trockenrückstandes, 0,006 Proz. Guanin (0,006 d. Tr.) 0,07 Proz. Adenin (0,029 d. Tr.) und 0,071 Proz. Hypoxanthin (0,03 d. Tr.). MEYER[5]) gibt auch für Hefe sein „Volutin" an.

§ 3.

Die Eiweißstoffe der höheren Pilze.

Schon BRACONNOT wie VAUQUELIN[6]) erwähnen Vorkommen von Eiweiß in Pilzen, und es ist seit den älteren Forschungen eine weit verbreitete, jedoch nicht zutreffende Meinung, daß sich die Hutpilze durch ganz besonders hohen Eiweißgehalt auszeichnen. Nach den vorliegenden Analysen von MÖRNER[7]), SIEGEL[8]), v. LOESECKE[9]), KOHLRAUSCH[10]), MARGEWICZ[11]) erreicht allerdings der Eiweißgehalt des Hutes der Basidiomyceten häufig genug den Gehalt von Protein in eiweißreichen Samen.

Nach den Zusammenstellungen KÖNIGS[12]) beträgt die mittlere Zusammensetzung des Hutes bei

Psalliota campestris	43,57	Proz.	N-Substanz	40,02	Kohlenhydrate
Marasmius oreades	35,56	„	„	41,82	„
Boletus edulis	41,15	„	„	42,73	„
Polyporus ovinus	11,96	„	„	51,01	„
Hydnum repandum	24,44	„	„	47,40	„
Tuber cibarium	31,64	„	„	29,95	„
Helvella esculenta	30,13	„	„	51,78	„
Morchella esculenta	33,81	„	„	46,30	„
Gyromitra esculenta	32,52	„	„	47,07	„
Lycoperdon Bovista	55,50	„	„	19,54	„

1) Vgl. die p. 67 zitierte Literatur über Nukleinsäuren und deren Spaltungsprodukte. Über Oxydation der Hefenukleinsäure mit $Ca(MnO^4)_2$ vgl. KUTSCHER u. SEEMANN, Physiol. Centr., 1903, p. 715. — 2) MIESCHER u. SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Pathol., Bd. XXXVII, p. 1 (1896). — 3) A. KOSSEL, Arch. Physiol., 1893, p. 160; ASCOLI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVIII, p. 426 (1899. — 4) S. Anm. 5, p. 75. — 5) S. Anm. 6, p. 76. — 6) VAUQUELIN, Ann. chim. phys., Tome LXXXV, p. 5 (1814); BRACONNOT, ibid., Tome LXXXVII, p. 237. — 7) MÖRNER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. X, p. 503 (1886). — 8) O. SIEGEL, Dissert. Göttingen, 1870. — 9) A. v. LOESECKE, Arch. Pharm., 1876, p. 133. — 10) KOHLRAUSCH, Dissert. Göttingen, 1867. — 11) MARGEWICZ, Just Jahresber., 1885, Bd. I, p. 85. — 12) KÖNIG, Chemie d. Nahr.- u. Genußm., Bd. II, p. 748, 3. Aufl. (1893). Vgl. ferner die Analysen bei PETROFF, Just Jahresb. 1890, Bd. II, p. 421; ZEGA, Chem.-Ztg., 1900, No. 27, 1902, p. 10; PIZZI, Just Jahresber., 1889, Bd. I, p. 316

Nach den von MARGEWICZ mitgeteilten Zahlen ist die Substanz des Hutes stets ganz beträchtlich eiweißreicher als die Substanz des Stieles. MÖRNER hat in eingehenden analytischen Untersuchungen den Gehalt an verdaulichem und „unverdaulichem", sowie an „Extraktiv-N" festgestellt für eine Reihe von Hutpilzen, welchen Angaben nachstehende Tabelle entnommen ist.

	Gesamt-N in Proz. der Trockensubstanz	Hiervon in Proz. des Gesamt-N			In Proz. d. Trockens.	
		Verdaulicher Protein N	Unverdaulich. Protein N	Extrakt-N (lösl. in 80 Proz. warmem Alkohol)	Gesamt-Protein	Unverdaulich. Protein
Agaricus procerus Scop. Hut	6,23	48,1	20,4	31,5	29,7	7,4
„ campestris L. Hut	7,38	49,3	16,0	34,7	35,9	16,7
„ „ „ Fuß	6,02	47,8	18,0	34,2	26,7	8,0
Lactarius deliciosus L.	3,11	45,3	33,8	20,9	24,8	6,8
„ torminosus Fr.	2,52	38,1	40,0	21,9	25,4	11,8
Cantharellus cibarius Fr.	2,69	29,2	54,6	16,1	17,2	4,0
Boletus edulis Bull. Hut	3,87	54,5	16,9	28,6	15,5	4,3
„ „ „ Fuß	3,30	53,3	20,3	26,4	15,8	5,3
„ scaber Fr. Hut	3,12	53,2	27,2	19,6	15,2	6,5
„ „ „ Fuß	2,19	45,2	28,3	26,5	17,0	9,6
„ luteus L.	2,51	27,8	42,2	30,0	10,1	3,8
Polyporus ovinus Fr.	1,80	27,7	46,6	26,9	12,5	6,3
Hydnum imbricatum L.	2,55	33,3	29,8	36,9	10,3	5,0
„ repandum L.	3,52	34,9	44,0	21,1	14,3	9,3
Sparassis crispa Fr.	1,18	42,9	37,4	19,7	11,1	6,8
Morchella esculenta L.	4,99	43,7	38,1	18,2	5,6	2,5
Lycoperdon Bovista Fr.	8,19	38,2	22,5	29,3	8,3	5,2
Mittel:	—	41,0	33,0	26,0	15,7	7,0

Diesen Zahlen ist auch zu entnehmen, daß die einfache Umrechnung des Gesamt-N durch Multiplikation mit 6,25 viel zu hohe Eiweißwerte ergeben würde (vgl. die erste Tabelle). Der „unverdauliche Eiweiß-N" ist gewiß nicht einfach als Nuklein-N anzusehen. Für den ganzen Fruchtkörper von Boletus edulis fand STROHMER[1]) 23,11 Proz. Eiweiß, 0,15 Proz. NH_3, 3,37 Proz. Aminosäuren als Asparaginsäure gerechnet und 5,56 Proz. Säureamide als Asparagin gerechnet.

Die Flechte Parmelia scruposa enthält nach WEIGELT[2]) 7,5 Proz. Protein.

Der Eiweißgehalt der Schimmelpilze wurde oft bestimmt. Für Penicillium auf Zuckergelatine kultiviert, gibt N. SIEBER[3]) 29,88 Proz. Proteingehalt (der Trockensubstanz) an, während derselbe Pilz auf Salmiak-Zuckerlösung 28,95 Proz. Eiweiß, also fast ebensoviel ergab. Vom Gesamt-N der Schimmelpilze (3,77 Proz, der Trockensubstanz) sind nach STUTZER 39,4 Proz. Eiweiß-N, 40,75 Proz. „Nuklein-N" und 19,86 Proz. Amid- und Pepton N. MARSCHALL[4]) kultivierte Aspergillus niger, Penicillium glaucum und Mucor stolonifer auf Pepton-Zuckerbouillon und fand für die genannten drei Pilze 30,4 Proz., 40,2 Proz. und 43,4 Proz.

1) STROHMER, Chem. Centr., 1887, p. 165. — 2) WEIGELT, Journ. prakt. Chem., Bd. CVI, p. 193. — 3) N. SIEBER, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIII, p. 412 (1881). — 4) MARSCHALL, Arch. Hyg., Bd. XXVIII, p. 16 (1897).

Eiweiß in der Trockensubstanz. Die Konidien von Penicillium enthalten nach CRAMER[1]) 28,44 Proz. Eiweiß. ASO[2]) gab für Aspergillus oryzae 6,38 Proz. Gesamt-N und 39,875 Proz. Rohprotein in der Trockensubstanz an.

Die Eiweißstoffe der höheren Pilze sind im übrigen noch sehr wenig untersucht und wenig gekannt. Die einschlägigen Studien von WINTERSTEIN und HOFMANN[3]) haben gezeigt, daß die Verhältnisse bezüglich der Pilzproteide anders liegen als bei den Samenproteiden, und es gelingt z. B. nicht, durch verdünnte Kalilauge Pilzeiweiß reichlich in Lösung zu bringen. Hingegen sollen nach Behandeln mit konzentrierter Salzsäure reichlich typische Eiweißstoffe aus Pilzen zu gewinnen sein. Über die Natur dieser Eiweißsubstanzen, sowie der nativen Pilzproteide ist noch nichts bekannt. Auch ist noch näher festzustellen, welchen Proteinen die Eiweißkristalle zuzurechnen sind, welche bei Pilzen vorkommen. VAN TIEGHEM[4]) entdeckte solche Gebilde in den Fruchtträgern von Pilobolus und anderen Mucorineen („Mucorin" VAN TIEGHEMS). BAMBEKE[5]) wies bei Autobasidiomyceten in weiter Verbreitung Eiweißkristalle nach. Untersuchungen über Nukleoproteide und Nukleine von höheren Pilzen fehlen noch anscheinend ganz, selbst für Schimmelpilze. A. MEYER hat sein Volutin für eine Reihe von Pilzen aus verschiedene Gruppen angegeben.

Aminosäuren sind in den Vegetationskörpern höherer Pilze wiederholt konstatiert worden; so Leucin im Mutterkorn [BURGEMEISTER und BUCHHEIM[6])], in Hutpilzen (WINTERSTEIN); Tyrosin durch WINTERSTEIN und BOURQUELOT[7]) in Basidiomyceten.

Vernin ist im Mutterkorn aufgefunden worden[8]).

Dreißigstes Kapitel: Die Resorption von Eiweißstoffen durch Bakterien und Pilze.

§ 1.

Die proteolytischen Enzyme von Pilzen und Bakterien.

Wie überall in der Organismenwelt bei der Nutzbarmachung von Eiweißstoffen eiweißlösende und eiweißabbauende Enzyme eine hervorragende Rolle spielen, so werden diese Enzyme auch bei Pilzen und Bakterien, für welche Eiweißstoffe meist zu den wichtigsten Nahrungsmaterialien gehören, allgemein gebildet. Äußerst verbreitet treten Enzyme vom Typus des Pankreastrypsin auf, welche Eiweißstoffe rasch und vollständig in Aminosäuren überführen, und welche man als Bakterio- resp. Pilztrypsine bezeichnet. Nach der Entdeckung des Erepsin im Dünndarm durch COHNHEIM wurde man sehr bald darauf aufmerksam, daß auch in Pilzen solche Enzyme, welche nur Albumosen angreifen und

1) E. CRAMER, Arch. Hyg., Bd. XX, p. 196 (1894). — 2) K. ASO, Bull. Coll. Agricult. Tokyo, Vol. IV, p. 81 (1900). — 3) E. WINTERSTEIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVI, p. 438 (1899); WINTERSTEIN u J. HOFMANN, Hofmeisters Beitr., Bd. II, p. 404 (1902). — 4) VAN TIEGHEM, Ann. sc. nat. (6), Tome I, p. 5 (1875). — 5) CH. VAN BAMBEKE, Bull. Ac. roy. Belg., 1902, p. 227. — 6) BURGEMEISTER u. BUCHHEIM, zit. in Flückigers Pharmakognosie, 3. Aufl. — 7) BOURQUELOT, Bull. soc. myc., 1896, p. 153. — 8) Vgl. FLÜCKIGER, l. c., p. 299.

dieselben zu Aminosäuren hydrolysieren, nicht fehlen. Enzyme vom Typus des Magenpepsin wurden jedoch nicht vorgefunden. Lange Zeit kennt man ferner pilzliche Labenzyme. Wahrscheinlich sind sodann auch spezielle, auf Nukleine wirksame Pilzenzyme zu unterscheiden, obgleich die Selbständigkeit der Nukleasen noch weiterer Untersuchung bedarf. Endlich hat EIJKMAN[1]) bei manchen Bakterien eine starke Wirkung auf Elastin gefunden, der vielleicht ein besonderes Enzym entspricht. Ein auf Keratin wirksames Enzym wäre vielleicht noch aufzufinden. Die proteolytischen Pilz- und Bakterienenzyme verraten in künstlichen Gelatinekulturen der betreffenden Organismen, wie bekannt, sehr häufig ihre Gegenwart durch Verflüssigung der Nährgelatine. FERMI[2]) fand diese Wirkung bei 24 von 62 untersuchten Bakterienarten. WILL[3]) zeigte, wie bei verschiedenen Hefestichkulturen die gleiche Wirkung auftritt, und HANSEN[4]) sowie WEHMER[5]) sahen bei zahlreichen Schimmelpilzen und Hyphomyceten die Gelatine des Nährbodens verflüssigt werden. In solchen Fällen diffundiert, wie HANSEN für Schimmelpilze direkt zeigte, und später FERMI[6]) durch die proteolytische Wirksamkeit der Alkoholfällung aus der Bakterienkulturflüssigkeit erwiesen hat, das Enzym in das Nährsubstrat heraus. Teils findet Exosmose des Enzyms aus lebenden Zellen, mindestens in gewissen Lebensstadien statt, teils tritt das Enzym aus abgestorbenen Zellen aus. Ob man nun das Recht hat, von wirklicher „Enzymsekretion" zu sprechen, tut nichts zur Sache: der biologische Zweck, sich die Eiweißstoffe des Substrates zugänglich zu machen, wird voll erreicht, und es ist schwer, sich ohne Austreten von Enzym aus den Zellen die Zugänglichmachung von unlöslichen Proteiden des Substrates vorzustellen. Ähnlich wie manche Kohlenhydratenzyme (Monilia-Invertase, Hefe-Maltase) treten auch proteolytische Pilzenzyme nicht oder höchst geringfügig aus den Zellen aus und müssen den „intracellulären Fermenten" zugerechnet werden. Hefen z. B. verflüssigen häufig Gelatine nur sehr langsam in den Stichkulturen, während ihr Preßsaft ungleich stärker Proteolyse erzeugt. Auch zahlreiche Bakterien mögen analoge Verhältnisse bieten.

Eine weitere Methode, proteolytische Pilzenzyme nachzuweisen, hat FERMI[6]) in der Anwendung von Karbolgelatine angegeben, auf welche auch Mycelstückchen etc. von höheren Pilzen gelegt werden können. Nach 1—3tägigem Aufenthalt der Präparate im Brutofen kann man einen verflüssigten Hof um die aufgelegten Objekte bemerken (FERMI und BUSCAGLIONI[7]). Doch darf man aus negativen Resultaten keine Schlüsse auf die Abwesenheit von proteolytischen Enzymen ableiten, wenn auch die Probe künstlichen Trypsinzusatz sehr empfindlich anzeigt. Man kann nach FERMI aus dieser Kulturflüssigkeit von Micrococcus prodigiosus, Choleravibrio und anderen Formen, besonders gut beim FINKLER-PRIORschen Vibrio mittelst Alkohol das Enzym fällen und so von den Bakterien trennen. Mehrfach wurde auch erfolgreich

1) C. EIJKMAN, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXV, p. 1 (1903). — 2) FERMI, Centr. Bakter., Bd. XII, p. 713 (1892); BRUNTON u. MACFADYEN, Proc. Roy. Soc., 1890, Vol. XLVI, p. 542. — 3) H. WILL, Zeitschr. gesamt. Brauw., Bd. XXI, p. 139 (1898); Centr. Bakter. (II), Bd. VII, p. 794 (1901); Zeitschr. gesamt. Brauwes., 1901, p. 113; W. HENNEBERG, Zeitschr. Spiritusindustr., Bd. XXVII (1904). — 4) Ad. HANSEN, Flora, 1889, Bd. LXXII, p. 88. — 5) WEHMER, Chem.-Zeitg., Bd. XIX, p. 2038 (1895). — 6) CL. FERMI, Arch. Hyg., Bd. X, p. 1 (1890); Bd. XII (1891). — 7) FERMI u. BUSCAGLIONI, Centr. Bakter. (II), Bd. V, No. 1—5 (1899).

versucht, das Enzym durch Tonkerzenfiltration abzuscheiden, so von MALFITANO[1]) beim Milzbrandbacillus.

Die vollkommenste Methode ist wohl auch hier die Herstellung von Preßsaft. So konnten GERET und HAHN[2]) zuerst eingehend die Eigenschaften des proteolytischen Enzyms der Bierhefe studieren, welches sie als „Endotrypsin" bezeichneten. Dieselben Forscher unternahmen es auch auf demselben Wege mit Erfolg, das proteolytische Enzym von Tuberkelbazillen und Typhusbakterien nachzuweisen, was KRAUSE[3]) auch beim Bacillus pyocyaneus gelang.

Man hat ferner öfters mit Erfolg die EIJKMANsche Milchagarplatte zum Nachweise bakterieller Proteasen benützt [LOEB[4])]. BOURQUELOT und HÉRISSEY[5]) bestimmten zum Nachweise tryptischer Enzyme das Kasein aus entfetteter Milch vor und nach der Enzymwirkung. Das Studium der eiweißlösenden Spaltpilzenzyme bei Gegenwart von Chloroform hat SALKOWSKI[6]) eingeführt. Man kann bei der Untersuchung auf etwaige tryptische Hydrolyse von Eiweißlösungen nach VINES[7]) Vorschlag auch die Tryptophanprobe als Reagens benützen.

Bei Bakterien hat man durch diese Methoden seit den ersten Arbeiten hierüber durch HÜFNER[8]), FERMI[9]), RIETSCH und STERNBERG[10]), RACZYNSKI[11]), SALKOWSKI[6]) und andere Autoren die außerordentlich große Verbreitung der Produktion von proteolytischen Enzymen sichergestellt. In praktischer Hinsicht haben besonders die peptonisierenden Bakterien der Milch[12]) Interesse. Für die pathogenen Eiterbakterien scheint sich eine Beziehung zwischen Grad der Pathogenese und der proteolytischen Wirksamkeit nicht zu ergeben[13]). Wie BITTER[14]) gezeigt hat, gelingt es beim Cholerabacillus durch halbstündiges Erhitzen der Kulturen auf 60° die Bakterien zu töten, ohne das Gelatine verflüssigende Enzym zu zerstören. Das Enzym des Vibrio Finkler-Prior verträgt nach FERMI[15]) 10 Minuten lang trockene Hitze von 120—140°; doch verhalten sich hinsichtlich der Zerstörbarkeit durch Hitze nicht alle Bakterienenzyme gleich. Bei vielen aeroben Formen ist Sauerstoffzutritt zur Enzymproduktion notwendig [LIBORIUS[16])]; zahlreiche anaerobe Formen verflüssigen aber ebenfalls energisch Gelatine. FERMI[17]) fand Gegenwart von Proteinstoffen zur Produktion des Bakterientrypsin nicht nötig, doch wirkt ein eiweißreicher Nährboden nach den Erfahrungen von

---

1) G. MALFITANO, Compt. rend. soc. biol., Tome LV, p. 841 (1903). — **2**) L. GERET u. M. HAHN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 202, 2335 (1898); Zeitschr. Biolog., Bd. XL, p. 117 (1900); Chem. C., 1900, Bd. II, p. 641. Das proteolyt. Enzym der Hefe, München, 1900. — **3**) P. KRAUSE, Centr. Bakter. (I), Bd. XXXI, p. 673 (1902). — **4**) A. LOEB, Centr. Bakter., Bd. XXXII, p. 6 (1903). — **5**) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Compt. rend., Tome CXXVII, p. 666 (1898). — **6**) E. SALKOWSKI, Zeitschr. Biolog., Bd. XXV, p. 92 (1889). — **7**) VINES, Ann. of Bot., June 1903. — **8**) HÜFNER, Journ. prakt. Chem., Bd. V, p. 872 (1872). — **9**) CL. FERMI, Centr. Bakter., Bd. VII, p. 469 (1890). — **10**) RIETSCH, Journ. pharm. chim., Tome XVI, p. 8 (1887); STERNBERG, Just Jahresb., 1887, Bd. I, p. 111. — **11**) RACZYNSKI, Centr. Bakter., Bd. VI, p. 112 (1889). — **12**) Vgl. hierzu C. HIRT, Botan. Centr., Bd. LXXXVI, p. 145 (1901); KALISCHER, Arch. Hyg., Bd. XXXVII, p. 30 (1900); BERNSTEIN, Chem. C., 1896, Bd. I, p. 317. Gelatineverflüssigung b. einer Milchsäurebakterie: F. W. BOEKHOUT u. J. OTT DE VRIES, Centr. Bakter. (II), Bd. XII, p. 587 (1904). — **13**) Vgl. hierzu KNAPP, Zeitschr. Heilkunde, Bd. XXIII, Heft 9 (1902). — **14**) H. BITTER, Arch. Hyg., Bd. V, p. 241 (1886). — **15**) S. Anm. 6, p. 81. — **16**) LIBORIUS, Zeitschr. Hyg., Bd. I, p. 115. — **17**) FERMI, Bakter. Centr., Bd. X, No. 13 (1891).

SCHMAILOWITSCH[1]) auf die Enzymproduktion der Bakterien fördernd. Zuckerzusatz vermag, wie AUERBACH[2]) angibt, die Gelatineverflüssigung bei Bakterien entschieden herabzusetzen, und dies kann diesem Autor zufolge nur auf Verringerung der Trypsinproduktion beruhen. Gegenwart von Alkaloiden kann nach FERMI[3]) die Bildung von Proteasen bei Bakterien hemmen und selbst aufheben. SCHMAILOWITSCH gibt an, daß man Bakterientrypsine so rein darstellen kann, daß sie keine Eiweißreaktion geben. Sie sind zweifellos N-haltig; freie Säuren beeinflussen die Wirkung der Bakterientrypsine nachteilig, wie FERMI und andere Autoren konstatierten. Manche Anilinfarben (Vesuvin) schwächen nach FERMI[4]) Trypsinwirkungen gleichfalls. Daß die Wirkung der Bakterientrypsine auf Eiweißstoffe mit der Pankreastrypsinwirkung übereinstimmt, ist mehrfach festgestellt worden[5]). Nach MAVROJANNIS[6]) verhält sich die von verschiedenen Bakterien verflüssigte Gelatine gegen Formol nicht gleich. In manchen Fällen erstarrt die veränderte Gelatine auf Formolzusatz, in anderen Fällen bleibt sie flüssig. Dies beruht wahrscheinlich auf verschieden schnell und weitgehendem Abbau. Ereptische Enzyme sind bisher von Bakterien noch nicht sichergestellt.

Die Hefen wirken, wie BEIJERINCK[7]) und WILL[8]) zeigten, sämtlich proteolytisch auf die dem Substrate zugesetzten Eiweißstoffe. Bei Schizosaccharomyces octosporus fand BEIJERINCK die stärkste Wirkung, und in BEIJERINCKS Arbeit findet sich auch die Bedeutung der absterbenden Zellen für die Gegenwart des proteolytischen Enzyms im Substrate gewürdigt. Doch findet bei Saccharomyces anomalus nach WILL sicher auch Exosmose des Enzyms aus intakten lebenden Zellen statt. TAKAHASHI[9]) konstatierte bei der japanischen Sakéhefe Proteolyse. Das Oidium lactis wirkt nach WEIDENBAUM[10]) gleichfalls proteolytisch. Von größter Bedeutung ist die Feststellung von GERET und HAHN[11]), daß der Hefepreßsaft auf verschiedene Eiweißstoffe viel energischer wirkt als eine Hefekultur die Eiweißsubstanzen ihres Substrates verflüssigt; man hat deswegen ein Recht, das proteolytische Enzym der Hefe als intracellulares Enzym („Endotrypsin" oder „Endotryptase" von GERET und HAHN) anzusehen. Schon in älterer Zeit lenkten die Erscheinungen der Autodigestion der Hefe, bei der, wie bereits SCHÜTZENBERGRR und andere Forscher fanden, zahlreiche Aminosäuren gebildet werden, die Aufmerksamkeit auf die Möglichkeit, daß tryptisches Enzym den Hefen eigen sei. SALKOWSKI[12]) bewies zuerst, daß die Selbstgärung der Hefe im wesentlichen ein enzymatischer Prozeß sei. In neuerer Zeit hat KUTSCHER[13]) die wichtigsten tryptischen Eiweißhydratationsprodukte bei der Hefeautolyse nachgewiesen und so alle Zweifel an der tryptischen Natur des Prozesses beseitigt. Nach SCHÜTZ[14]) wirkt das Hefetrypsin auf die

---

1) SCHMAILOWITSCH, Biochem. Centr., 1903, Ref. 467. Vgl. auch MATZUSCHITA, Centr. Bakter. (I), Bd. XXVIII, p. 303 (1900). — 2) W. AUERBACH, Arch. Hyg., Bd. XXXI, p. 311 (1897). — 3) FERMI, Arch. Hyg., Bd. XIV, p. 1 (1892). — 4) FERMI u. REPETTO, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXI, p. 403 (1902). — 5) Vgl. F. CACACE, ibid., Bd. XXX, p. 244 (1901). — 6) A. MAVROJANNIS, Zeitschr. Hyg., Bd. XLV, p. 108 (1904). — 7) BEIJERINCK, Centr. Bakter., 1897, p. 521. Auch DELBRÜCK, Koch Jahresber., 1893, p. 139. — 8) S. Anm. 3, p. 81. — 9) TAKAHASHI, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. IV, p. 395 (1902). — 10) WEIDENBAUM, Centr. Bakter., 1892, p. 69. — 11) GERET u. HAHN: in BUCHNER, Die Zymasegärung (1903), p. 287. — 12) E. SALKOWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIII, p. 506 (1889); Bd. XXXI, p. 323 (1900). — 13) KUTSCHER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXII, p. 59, 419 (1900). — 14) J. SCHÜTZ, Hofmeist. Beitr., Bd. III, Bd. 433 (1902).

verschiedensten Eiweißstoffe ein, doch scheint es, als ob die der Hefe eigenen Eiweißsubstanzen am schnellsten aufgespalten würden. GERET und HAHN fanden, daß das Hefetrypsin am besten in schwach saurer Lösung wirkt, entsprechend 0,2-proz. Salzsäure; Alkalien wirken stark nachteilig. GERET und HAHN gewannen aus Hefe Trypsinpräparate, welche keine MILLONsche und keine Biuretprobe mehr gaben. Die Acetondauerhefe (Zymin) besitzt nach GROMOW und GRIGORIEW [1]) ebenfalls starke proteolytische Wirkung. Die letztgenannten Autoren fanden, daß größere Zusätze von Zucker, Mannit, Glyzerin die Arbeit des Endotrypsins stark hemmen. Auch Chinin, Alkohol, hemmten die Proteolyse, während KNO_3 und $CaCl_2$ stimulierend wirkten.

Albumosen konnten von den meisten Untersuchern bei der Hefetrypsinwirkung nur vorübergehend und in geringer Menge nachgewiesen werden; Pepton (im Sinne KÜHNES) gar nicht. Doch hat BOKORNY [2]) in neuester Zeit angegeben, daß man bei der Wirkung frischer Preßhefe auf Fleischmehl unter Zusatz von 1,5 Proz. H_3PO_4 reichlich Pepton nachweisen könne. BOKORNY will hieraus schließen, daß in der Hefe neben einem tryptischen noch ein peptisches Enzym anzunehmen sei; diese Verhältnisse bedürfen jedoch noch einer Nachprüfung. Hingegen haben es Versuche von VINES [3]) sehr wahrscheinlich gemacht, daß ein erepsinartiges Hefeenzym neben dem Hefetrypsin anzunehmen ist. Ein rasch hergestelltes Wasserextrakt aus Dauerhefe wirkt nicht fibrinlösend, während ein mit 2 Proz. NaCl hergestelltes Extrakt Fibrin gut verdaut. Beide Extrakte wirken aber auf Wittepepton, wie die Tryptophanprobe erweist, gleich stark ein. Dies ist nach VINES am besten durch die Annahme zu erklären, daß in der Hefe ein in Wasser schwer lösliches, in NaCl gut lösliches Trypsin vorhanden ist, welches die „Peptolyse“ erzeugt, und ferner ein in Wasser leichter lösliches Erepsin. Auch die Erfahrungen über Hemmung durch Säuren und Alkalien lassen sich mit der Annahme verschiedener proteolytischer Enzyme in der Hefe gut vereinigen.

Bei den höheren Pilzen ließen sich proteolytische Enzyme in äußerst großer Verbreitung nachweisen. Von einschlägigen Angaben seien die Untersuchungen des proteolytischen Enzyms von Aspergillus und Penicillium durch A. HANSEN [4]), WEHMER [5]), MALFITANO [6]), BUTKEWITSCH [7]), von Mucor durch CHRZACZCZ [8]), von Monilia durch WENT [9]), von Pseudodematophora durch BEHRENS [10]), von Stachybotrys atra durch ZOPF [11]), von Ustilagoarten durch HERZBERG [12]) erwähnt; interessante Befunde über Proteolyse bei Mykorrhizapilzen machte SHIBATA [13]); bei Hutpilzen wiesen HJORT [14]), BOURQUELOT und HÉRISSEY [15]), KOHNSTAMM [16])

1) T. GROMOW u. O. GRIGORIEW, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 299 (1904). — 2) TH. BOKORNY, Beihefte Botan. Centr., Bd. XIII, p. 235 (1903); Zeitschr. Spiritusindustr., 15. Januar 1900. — 3) S. H. VINES, Annals of Botany, Vol. XVIII, p. 289 (1904). — 4) S. Anm. 4, p. 81. — 5) C. WEHMER, Chem.-Ztg., Bd. XIX, p. 2038 (1895); Centr. Bakt. (II), Bd. II, p. 140 (1896). — 6) MALFITANO, Annal. Inst. Past., Tome XIV, p. 60, 420 (1900). Vgl. auch K. SAITO, Bot. Mag. Tokyo, Vol. XVII, No. 201 (1904). — 7) W. BUTKEWITSCH, Jahrbüch. wiss. Bot., Bd. XXXVIII, p. 147 (1902). — 8) T. CHRZASZCZ, Centr. Bakt. (II), Bd. VII, p. 332 (1901). — 9) F. A. WENT, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVI, p. 655 (1901). — 10) BEHRENS, Centr. Bakter. (II), 1897, p. 641. — 11) ZOPF, Die Pilze (1890), p. 449. — 12) HERZBERG, Zopfs Beiträge, 1895. — 13) SHIBATA, Jahrbüch. wiss. Bot., Bd. XXXVII, p. 670 (1902) — 14) HJORT, Centr. Physiol., Bd. X, p. 192 (1896). Für Coprinus: SACHS, Vorlesungen, 2. Aufl., p. 381. — 15) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Journ. pharm. chim. (6), Tome VIII, p. 448 (1898); Bull. soc. myc., Tome XV, p. 60 (1899). — 16) PH. KOHNSTAMM, Beih. bot. Cent., Bd. X, p. 90 (1901).

(für holzbewohnende Formen), sowie FERMI und BUSCAGLIONI[1]) proteolytisches Enzym in allgemeinster Verbreitung nach. Die letztgenannten beiden Forscher erzielten auch bei Flechten positive Resultate. Weniger gut bekannt ist die Resorption von Keratin durch Pilze, welche bei der durch MARSH. WARD[2]) studierten Onygena equina in Frage kommt, und endlich der Chemismus der Zerstörung des Chitinpanzers von Insekten durch parasitische Pilze; nach BARY[3]) breiten sich die Mycelfäden der Cordycepsarten in den Chitinhäuten weit aus. KÖLLIKER[4]) berichtete auch von Pilzen, welche im Horngerüst von Spongien leben.

Diese Enzyme wirken, wie wiederholt, z. B. durch HJORT, MALFITANO und BUTKEWITSCH nachgewiesen wurde, auf Eiweißsubstanzen ganz analog wie Pankreastrypsin. Seine beste Wirkung entfaltet das Aspergillusenzym bei fast neutraler bis schwach saurer Reaktion (MALFITANO). Daß die Produktion des Pilztrypsins von der Darbietung eines eiweißreichen Nährbodens abhängig sein kann, wurde für Monilia sitophila durch WENT gezeigt. Anwesenheit von freiem Sauerstoff ist keine notwendige Vorbedingung für die Trypsinbildung. Abgesehen von einigen nicht ganz geklärten Fällen einer langsameren Proteolyse, bei der Aminosäuren nicht gefunden wurden, während Albumosen reichlich auftraten, kann man die Pilzproteasen allgemein als Trypsine bezeichnen. Von großem Interesse sind zwei Befunde von DELEZENNE und MOUTON[5]) aus jüngster Zeit, wonach einmal in Hutpilzen ein dem COHNHEIMschen Erepsin vollkommen analoges, nur Albumosen hydrolysierendes Enzym gefunden wird; zum anderen aber der Saft von Amanita und anderen Hutpilzen Pankreassekret ebenso aktiviert, wie die „Enterokinase" des tierischen Dünndarmes. VINES (l. c.) hat für die Existenz eines Erepsin in Psalliota campestris dieselben Gründe beigebracht, wie für die Annahme des Hefeerepsin. Die Spaltung und Resorption der Nukleine und Nukleinsäuren durch Pilze und Bakterien ist schon seit längerer Zeit festgestellt. Besonders war es die durch BÉCHAMP und SCHÜTZENBERGER[6]) festgestellte und durch KOSSEL[7]) erschöpfend aufgeklärte Entstehung der aus dem Nuklein der Hefe abgespaltenen Xanthin(„Nuklein"-)basen bei der Autodigestion der Hefe, welche das Augenmerk hierauf lenkte, insbesondere seit SALKOWSKI[8]) einwandsfrei die enzymatische Natur dieser Spaltung bewiesen hatte. In neuester Zeit fand ARAKI[9]) nukleinspaltende Wirkung beim Pankreasenzym. NAKAYAMA[10]) ist geneigt, dem Erepsin eine Wirkung auf Nukleinsäuren zuzuschreiben. Gerade die Resorptionsvorgänge bei der Nukleinverarbeitung durch Pilze eignen sich vielleicht am besten zur Beantwortung der Frage, ob zur Nukleinspaltung spezielle Enzyme dienen, oder das Trypsin universell auch die Nukleine zu spalten befähigt ist. Mindestens nicht alle proteolytischen Bakterienenzyme dürften nach den Erfahrungen PLENGES[11])

1) FERMI u. BUSCAGLIONI, Centr. Bakt. (II), Bd. V (1899). — 2) MARSH. WARD, Phil. Trans. roy. Soc. Ser. B, Vol. CXCI, p. 269 (1899). — 3) BARY, Morphologie der Pilze, p. 381. — 4) KÖLLIKER, Zeitschr. wissensch. Zoolog., Bd. X, p. 217 (1859). — 5) C. DELEZENNE u. H. MOUTON, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 633 (1903); Compt. r. soc. biol., Tome LV, p. 27, 327 (1903). — 6) SCHÜTZENBERGER, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 192 (1874); Bd. XII, p. 670 (1879); BÉCHAMP, Compt rend., Tome LXI, p. 689. — 7) KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IV, p. 290 (1880); Bd. VI, p. 422 (1882); Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 79 (1885); LEHMANN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IX, p. 563 (1885). — 8) SALKOWSKI, Centr. med. Wissensch., 1889. — 9) T. ARAKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVIII, p. 84 (1903). — 10) M. NAKAYAMA, ibid., Bd. XLI, p. 348 (1904). — 11) H. PLENGE, ibid., Bd. XXXIX, p. 190 (1903).

auf Nuklein wirken, da es Mikroben gibt, welche α-nukleinsaures Natron verflüssigen und nicht Gelatine hydrolysieren, und andererseits nicht alle Gelatine verflüssigenden Bakterien auch die Nukleinsäure spalten. SCHITTENHELM und SCHRÖTER[1]) stellten die Bildung von Purinbasen bei der bakteriellen Nukleinspaltung fest. IWANOFF[2]) kam bei seinen Untersuchungen über Spaltung von Nukleinsäuren durch Schimmelpilze zum Ergebnis, daß man das wirksame Enzym vom Mycel trennen kann, und das Enzym wahrscheinlich mit dem tryptischen Ferment des Pilzes nicht identisch ist; er schlägt vor, die nukleinspaltenden Enzyme als „Nukleasen" zu unterscheiden.

Ein dem Magenlabferment ganz analog auf Milchkasein einwirkendes Enzym wurde insbesondere bei Bakterien äußerst verbreitet aufgefunden und wird in den Mitteilungen von HUEPPE[3]), DUCLAUX[4]), FLÜGGE[5]), WARINGTON[6]), CONN[7]), GORINI[8]), HUYSSE[9]), KALISCHER[10]) und anderer Forscher erwähnt. Bei der Bakterienflora der Milch ist diese Eigenschaft sehr ausgeprägt. Die Bakterien können auf das Kasein erst labend und dann peptonisierend wirken, oder es kommt gar nicht zur Labgerinnung, wenn das Kasein rasch weiter hydrolysiert wird. Nach GORINI bildet Micrococcus prodigiosus Labenzym nicht nur bei Gegenwart von Milchkasein und Milchzucker. CONN gelang es, das bakterielle Labenzym durch Porzellankerzen zu filtrieren und aus dem Filtrat auszufällen.

Eingehende Studien über bakterielles Labenzym hat in neuester Zeit A. LOEB[11]) angestellt.

Das Labenzym der Hefe hat RAPP[12]) bekannt gemacht. BRUHNE[13]) fand eine labende Wirkung bei Hormodendron hordei, SAITO[14]) konstatierte Labenzym auch bei Aspergillus oryzae. Übrigens ist die biologische Bedeutung des pilzlichen Labenzyms noch gänzlich dunkel.

An die proteolytischen Enzyme seien noch interessante Enzymwirkungen angeschlossen, welche Hydrolyse von verbreitet vorkommenden Eiweißspaltungsprodukten betreffen. KOSSEL und DAKIN[15]) stellten fest, daß in tierischen Organen ein Enzym vorkommt, welches Arginin in Harnstoff und Ornithin spaltet:

$$\begin{matrix} NH_2 \\ NH \end{matrix}\!\!>\!C \cdot NH \cdot (CH_2)_3 \cdot CHNH_2 \cdot COOH + H_2O =$$

$$= \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO + CH_2NH_2 \cdot (CH_2)_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$$

Sie nannten dieses Enzym, welches auf Arginin ebenso einwirkt, wie kochendes Barytwasser, Arginase. SHIGA[16]) gelang es alsbald, dasselbe

1) A. SCHITTENHELM u. F. SCHRÖTER, ibid., p. 203; Bd. XL, p. 62, 70; Bd. XLI, p. 284 (1904). — 2) L. IWANOFF, ibid., Bd. XXXIX, p. 31 (1903). — 3) HUEPPE, Deutsche med. Wochenschr., 1884, No. 48. — 4) DUCLAUX, Compt. rend., 1891. — 5) FLÜGGE, Zeitschr. Hyg., Bd. XVII, p. 272. — 6) WARINGTON, Centr. Bakter., Bd. VI, p. 648. — 7) H. W. CONN, Centr. Bakter., Bd. IX, p. 653; Bd. XII, p. 223 (1892); Bd. XVI, p. 916. — 8) GORINI, Kochs Jahresber., 1893, p. 290; Chem. C., 1893, Bd. II, p. 457; Centr. Bakter. (II), Bd. VIII, p. 137 (1902). — 9) A. C. HUYSSE, Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 613. — 10) KALISCHER, Arch. Hyg., Bd. XXXVII, p. 30. — 11) A. LOEB, Centr. Bakter. (I), Bd. XXXII, p. 6 (1902). — 12) R. RAPP, Centr. Bakter. (II), Bd. IX, p. 625 (1902). — 13) H. BRUHNE, Zopfs Beitr., Heft 1, p. 26 (1894). — 14) K. SAITO, Botan. Mag. Tokyo, Vol. XVII, No. 201 (1903). — 15) A. KOSSEL u. H. D. DAKIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLI, p. 321; Bd. XLII, p. 181 (1904). — 16) K. SHIGA, ibid., Bd. XLII, p. 505 (1904).

Enzym auch in Hefe nachzuweisen, und vielleicht gehört auch die Arginase zu den allgemein wichtigen Enzymen des Eiweißstoffwechsels. Das von JONES und PARTRIDGE[1]) in Pankreas aufgefundene Enzym, welches Guanin in Xanthin überführt („Guanase") ist bisher von pflanzlichen Objekten nicht angegeben worden.

Den Myxomycetenplasmodien fehlen proteolytische Enzyme gleichfalls nicht. In Fuligo varians wurde Trypsin zuerst von KRUKENBERG[2]) nachgewiesen, und CELAKOWSKY[3]) studierte näher die Aufnahme und Verdauung von Eiweiß bei verschiedenen Myxomyceten. Dem letzteren Autor zufolge pflegt der Inhalt der Verdauungsvakuolen meist neutral, seltener sauer zu reagieren. Aus Erdamöben konte MOUTON[4]) ein tryptisches Enzym isolieren, welches bei sehr schwach alkalischer Reaktion am besten wirkt und bei 60° abgetötet wird.

Wenn nun auch proteolytische Enzyme ein so weitverbreitetes Hilfsmittel bei der Assimilation dargereichter Eiweißstoffe darstellen, so ist doch noch immer die Frage zu beantworten, ob nicht trotzdem ein kleiner Anteil des fremden Eiweiß wenigstens als Albumosen zur Resorption kommt. Dies wird sich vielleicht mit Hilfe der Präzipitinreaktion feststellen lassen, indem man untersucht, ob der Preßsaft des Pilzes wie der dargereichte Eiweißstoff mit einem bezüglichen Eiweißimmunserum einen Niederschlag gibt. In der Tierphysiologie gelang es wiederholt, den Nachweis zu liefern, daß Nahrungseiweißstoffe während der Verdauung in Blut und Lymphe vorhanden sind[5]). Aber auch dieses Nahrungseiweiß entgeht dem Schicksal, bis zu nicht mehr fremdes Eiweiß darstellenden Produkten gespalten zu werden, nicht und liefert ebenfalls Material zur Herstellung von Körpereiweiß. Die proteolytischen Enzyme haben jedenfalls die hohe biologische Bedeutung, daß sie die körperfremden heterogenen Eiweißstoffe zerstören und zu Materialien umwandeln, welche zur Herstellung von körpereigenen Proteinsubstanzen tauglich sind[6]). Sollte es sich einmal herausstellen, daß die proteolytischen Enzyme auch bei der Eiweißsynthese tätig sind, so hätten wir in denselben geradezu die Vermittler zur Herstellung des arteigenen Eiweiß der Organismen zu erblicken. Dabei ist auch zu berücksichtigen, daß wahrscheinlich, nach den Differenzen der Antienzyme zu schließen, die proteolytischen Enzyme selbst differente und arteigene Stoffe darstellen.

§ 2.

Die Produkte der bakteriellen Eiweißzersetzung. Eiweißfäulnis.

Schon in den älteren Arbeiten aus der umfangreichen Literatur[7]) über die Produkte der bakteriellen Eiweißverarbeitung wurde mehrfach

---

1) W. JONES u. C. L. PARTRIDGE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XLII, p. 343 (1904). — 2) KRUKENBERG, Untersuch. physiol. Instit. Heidelberg, Bd. II, p. 273. — 3) CELAKOWSKY, Flora, 1892, Erg.-Bd., p. 237. — 4) H. MOUTON, Compt rend., Tome CXXXIII, p. 244 (1901); Compt. rend. soc. biol., Tome LIII, p. 801 (1901). — 5) Vgl. M. ASCOLI u. L. VIGANÒ, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIX, p. 283 (1903); C. OPPENHEIMER, Hofmeist. Beitr., Bd. IV, p. 263 (1904). — 6) Vgl. hierzu die trefflichen Ausführungen von F. HAMBURGER, Arteigenheit und Assimilation, Leipzig u. Wien 1903. — 7) Zusammenstellung bei COHNHEIM, Eiweißstoffe, 2. Aufl. (1904), p. 51. In historischer Hinsicht vgl. SENEBIER, Physiologie végét., Tome V, p. 22. Nach Abschluß des Manuskriptes erschien die Monographie über Proteinfäulnis von M. HAHN und A. SPIECKERMANN in LAFARS Handbuch der techn. Mykologie, Bd. III, p. 85 (1904). G. SALUS, Arch. f. Hyg., Bd. LI, p. 97 (1904).

die Ähnlichkeit der hierbei entstehenden Stoffmischung mit der Zusammensetzung tryptischer Verdauungsgemische hervorgehoben [KOUKOL-YASNOPOLKI[1]), HOPPE-SEYLER[2]), KÜHNE[3]) u. a. Forscher]. In der Tat gehören Monaminosäuren, wie Leucin, Tyrosin zu den häufigsten Produkten der bakteriellen Eiweißverarbeitung; auch Albumosenbildung wurde wiederholt im Beginne des Prozesses konstatiert. Da die Bakterien, wie wir heute wissen, typische proteolytische Enzyme von ähnlicher Wirkungsart wie das Pankreastrypsin produzieren, dürfen wir berechtigter Weise eine tryptische Eiweißspaltung in allen Fällen der bakteriellen Einwirkung auf Proteinsubstanzen voraussetzen. Nach den Versuchen von PICK und JOACHIM[4]) hat es den Anschein, als ob nicht alle Eiweißstoffe (es wurde Blutserum in Hinblick auf die Zersetzung seiner Proteinsubstanzen untersucht) gleich rasch durch die Fäulnisbakterien zerstört würden; die Euglobulinfraktion verschwand am raschesten. Worauf dies beruht, ist noch festzustellen. Es ist eine alte und allgemein anzustellende Beobachtung, daß bei der Bakterienwirkung auf Proteide eine Reihe von Produkten auftreten, welche der tryptischen Verdauung sonst fehlen: in erster Linie die Fäulnisgeruchstoffe: Skatol, Indol, Methylmerkaptan, Schwefelwasserstoff, sodann Fettsäuren der Essigsäurereihe, endlich aromatische Säuren und Phenole, welche bei tryptischer Eiweißspaltung nie gefunden werden. Mit den Produkten der Kalischmelze von Eiweißsubstanzen, wobei Indol und Skatol ebenfalls auftreten, bestehen manche Analogien, wie schon KÜHNE und NENCKI[5]) hervorhoben; KUTSCHER[6]) hat vor kurzem sogar auf die Möglichkeit hingewiesen, daß bei Bakterien proteolytische Enzyme vorkommen könnten, welche das Eiweiß nach Art des schmelzenden Kali zersetzten. Jedenfalls sind aber solche Enzyme nicht bekannt und es scheint, als ob eine befriedigende Auffassung auf anderen Wegen gewonnen werden könnte. Gegenwärtig ist man noch immer berechtigt, den primären Vorgang als einen rein tryptischen Spaltungsprozeß anzusehen, an welchen sich (teilweise ungemein rasch) sekundäre Spaltungsvorgänge anschließen. Es ist nun von großer Wichtigkeit, zu entscheiden, was bisher nur zum geringsten Teile geschehen ist, inwieweit es sich bei den letzteren sekundär sich anschließenden Veränderungen um Enzymwirkungen handelt. Anwendung der Autolyse, Herstellung von Preßsaft aus Reinkulturen, oder von Präparaten nach Art der „Acetondauerhefe" RAPP und BUCHNERS würden hier gute Dienste leisten; besonders wichtig wäre auch die Anwendung reiner Eiweißstoffe und reiner Derivate derselben (Albumosen, Aminosäuren), da die tierischen Eiweißsubstrate durch Beimengung von Fett, Lecithin, Kohlenhydrate etc. die analytischen Resultate vielfach unklar erscheinen lassen.

Da die Sachlage gegenwärtig noch weit vom Abschlusse entfernt ist, lassen sich die vorliegenden Tatsachen nur mit großem Vorbehalte verwerten. Immerhin ist es für einige sekundäre Vorgänge bei der bakteriellen Eiweißspaltung recht wahrscheinlich, daß Enzymwirkungen

---

1) KOUKOL-YASNOPOLSKI, Pflüg. Arch., Bd. XII, p. 78 (1875). — 2) F. HOPPE-SEYLER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. I, p. 128 (1877). — 3) W. KÜHNE, Zeitschr. Biolog., Bd. XXIX, p. 1 (1892). — 4) E. P. PICK u. J. JOACHIM, Wien. klin. Wochenschr., 1903, No. 50. — 5) KÜHNE, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 206 (1875); NENCKI, Journ. prakt. Chem., Bd. XVII, p. 105 (1878). — 6) KUTSCHER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXII, p. 76 (1901). Auch TAYLOR, ibid., Bd. XXXVI, p. 487 (1902).

im Spiele sind: hierbei kommen in Betracht: Ammoniakabspaltung, Kohlensäureabspaltung, Oxydationen und Reduktionen.

Über die Möglichkeit fermentativer NH_3-Abspaltung liegen bereits mehrere Erfahrungen auf anderen Gebieten vor [STADELMANN für Pankreasverdauung[1]); JACOBY[2]) für Leberautolyse]. Es wäre daher zu prüfen, ob die vielfach festgestellte, nach BERTHELOT und ANDRÉ[3]) bis zu $^2/_3$ des ursprünglichen Eiweiß-N ansteigende Ammoniakentwicklung bei der Eiweißfäulnis auf ähnliche bakterielle Enzyme (mindestens teilweise) zurückzuführen ist. Mit der Ammoniakabspaltung aus Eiweiß durch Bakterien hat sich besonders MARCHAL[4]) eingehend beschäftigt. Nach diesem Autor erscheinen meist 20—30 Proz. des Eiweiß-N als Ammoniak wieder; Bacillus mycoides führt aber bis 46 Proz. Eiweiß-N in NH_3 über. Als wirksam erwies sich eine größere Zahl von Bakterien, z. B. B. fluorescens liquefaciens, mesentericus vulgatus, subtilis u. a. Ältere einschlägige Angaben stammen von GAUTIER und ETARD[5]), MAASSEN[6]) und anderen Forscher. Das gebildete NH_3 kann einmal von primär entstandenen Säureamiden entstammen. Versuche über fermentative Verseifung von Säureamiden hat GONNERMANN[7]) veröffentlicht, doch scheinen seine Resultate noch nicht ganz fehlerfrei gewesen zu sein[8]). Wie auch MARCHAL hervorhebt, wird das Ammoniak, zum Teil aber außerdem durch Spaltung der Aminosäuren geliefert. An die Rolle von Enzymen bei der Spaltung von Amiden haben bereits ARNAUD und CHARRIN[9]) hinsichtlich der Zerlegung von Asparagin in NH_3 und Aminobernsteinsäure durch Bac. pyocyaneus gedacht, ebenso O. SEMAL[10]). Die fermentative Aminosäurespaltung ist noch sehr wenig gekannt. Es sollten neben Ammoniak Oxyfettsäuren entstehen, nach dem Schema: Glykokoll: $NH_2 \cdot CH_2 - COOH + H_2O = NH_3 + OH \cdot CH_2 - COOH$; doch werden die Oxysäuren bei der Fäulnis von Eiweiß nicht gefunden, sondern reichlich die gewöhnlichen Fettsäuren: Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Capronsäure, Bernsteinsäure. Es müßte sich also eine Reduktion der Oxysäuren unmittelbar anschließen, wenn diese Fettsäuren, wie es nicht unwahrscheinlich ist, zum großen Teile aus Aminosäuren hervorgehen. Über Fettsäureabspaltung bei der Eiweißfäulnis sind die Angaben von BERTHELOT und ANDRÉ[3]), BLUMENTHAL[11]), SALKOWSKI[12]), EMMERLING[13]) zu vergleichen.

1) E. STADELMANN, Zeitschr. Biolog., Bd. XXIV, p. 261. — 2) JACOBY, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXX, p. 149 (1900). — 3) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXIV, p. 514 (1892); Ann. chim. phys. (6), Tome XXVII, p. 165. — 4) E. MARCHAL, Centr. Bakter. (II), Bd. I, p. 753 (1895). — 5) GAUTIER u. ETARD, Compt. rend., Tome XCVII, p. 263, 325 (1883). — 6) A. MAASSEN, Arbeit. kais. Gesundheitsamt, Bd. XV, p. 500 (1899); EMMERLING u. REISER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 700 (1902). Auch STOKLASA, Hofmeist. Beitr., Bd. III, p. 322 (1902). — 7) M. GONNERMANN, Pflüg. Arch., Bd. LXXXIX, p. 493 (1902); Chem. C., 1903, Bd. I, p. 960; Pflüg. Arch., Bd. CIII, p. 225, 255 (1904). — 8) Vgl. hierzu HERZOG, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVII, p. 391 (1902). — 9) A. ARNAUD u. A. CHARRIN, Compt. rend., Tome CXII, p. 755, 1157 (1891). — 10) O. SEMAL, Kochs Jahresber., Bd. IX, p. 205 (1898). — 11) F. BLUMENTHAL, Virch. Arch., Bd. CXXXVII, p. 539. Auch NENCKI, Monatsh. Chem., Bd. X, p. 506 (1889); JWANOW, Ann. Inst. Past., Tome VI, p. 131 (1892). — 12) H. SALKOWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1191; GABRIEL u. ASCHAN, ibid., Bd. XXIV, p. 1364 (1891). — 13) O. EMMERLING, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 2721 (1896), Bd. XXX, p. 1863 (1897). Für anaerobe Fäulnis: NENCKI, Monatshefte Chem., Bd. X, p. 506 (1889). J. STOLNIKOFF, fand für die Zersetzung von Leucin durch Bakterien als Produkte: Capronsäure Buttersäure, Essigsäure, CO_2, H_2, CH_4: Zeitschr. physiol. Chem., Bd. I, p. 345 (1877). Diesbezüglich wären Nachprüfungen sehr erwünscht. Buttersäurebildung bei Fäulnis: WURTZ, Ann. chim. phys. (3), Tome XI, p. 253 (1844).

Da enzymatische Kohlensäureabspaltung bereits mehrfach festgestellt ist (Alkoholgärung, Pankreasenzymwirkung), so liegt es nahe, auch bei der Eiweißfäulnis solchen Vorgängen eine Bedeutung einzuräumen. Von den bei bakterieller Eiweißzersetzung entwickelten Gasen sind nach NENCKI und SIEBER[1]) 97 Proz. CO_2. Wenigstens für die Entstehung der bei Eiweißfäulnis regelmäßig auftretenden beiden Diaminobasen, dem Putreszin, welches UDRANSZKY[2]) als Tetramethylendiamin erkannte:

$$\begin{array}{l} NH_2 - CH_2 - CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ NH_2 - CH_2 - CH_2 \end{array}$$

und dem Cadaverin, dessen Identität mit Pentamethylendiamin

$$CH_2 \begin{cases} CH_2 - CH_2 - NH_2 \\ CN_2 - CH_2 - NH_2 \end{cases}$$

LADENBURG[3]) feststellte, hat es ELLINGER[4]) sehr wahrscheinlich gemacht, daß ein Zusammenhang mit Diaminosäuren besteht: Diaminovaleriansäure und Diaminokapronsäure, aus welchen die genannten Basen durch CO_2-Abspaltung hervorgehen: $\alpha\varepsilon$-Diaminokapronsäure:

$$\begin{array}{l} CH_2NH_2 \\ | \\ (CH_2)_3 \\ | \\ CHNH_2 \\ | \\ COOH \end{array} = CO_2 + \begin{array}{l} CH_2NH_2 \\ | \\ (CH_2)_3 \\ | \\ CH_2NH_2 \end{array} \text{(Pentamethylendiamin).}$$

Weitere einschlägige Prozesse sind aber noch nicht bekannt geworden. Da jedoch nach den Untersuchungen von BRIEGER[5]) noch andere Basen, welche als „Ptomaine" im Gegensatze zu den eiweißartigen enzymähnlichen „Toxinen" [vergl. Bd. I, p. 83) zusammengefaßt werden, als bakterielle Produkte auftreten (Saprin $C_5H_{14}N_2$, Mydatoxin $C_6H_{13}NO_2$, Mydin $C_8H_{11}NO$, Sardinin[6]) u. a.], so sind vielleicht analoge Befunde noch zu erwarten; über die Natur der erwähnten Fäulnisbasen ist noch nichts Näheres bekannt.

Oxydations- und Reduktionsprozesse im Vereine mit CO_2-Abspaltung spielen mit bei der Entstehung verschiedener aromatischer Säuren und Phenole, welche bei Eiweißfäulnis sehr häufig gefunden werden, und zwar dürften diese Substanzen, wie BAUMANN[7]) gezeigt hat, dem aromatischen Tyrosinkern des Eiweiß in letzter Linie ihren Ursprung verdanken.

1) NENCKI u. SIEBER, Monatsh. Chem., Bd. X, p. 526 (1889). Bei der Fäulnis von Weizenkleber durch Proteus vulgaris fand EMMERLING, l. c., 46 % CO_2 in dem entwickelten Gasgemisch. CO_2-Entwicklung bei Fäulnis stellte schon J. MANNERS, Ann. chim., Tome XCII, p. 160 (1814), fest. — 2) UDRANSZKY u. BAUMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 2938 (1888). — 3) A. LADENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 2585 (1886). — 4) A. ELLINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 3183 (1898); Bd. XXXII, p. 3542 (1899). Über Überführung von Piperidin in Pentamethylendiamin vgl. J. v. BRAUN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3583 (1904). — 5) L. BRIEGER, Ber. chem. Ges. Bd. XVI, p. 515, 1186, 1405 (1883); Bd. XVII, p. 1137; Bd. XIX, p. 3119 (1886). Weitere Untersuchungen über Ptomaine (1885). — 6) GRIFFITHS, Chem. News, Vol. LXVIII, p. 45; Compt. rend., Tome CXV, p. 418. — 7) BAUMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1450 (1879).

Aus Tyrosin $C_9H_{11}NO_3 + H_2$ kann zunächst entstehen:

Hydroparacumarsäure: $C_9H_{10}O_3 + NH_3$

Hydroparacumarsäure liefert:

Paraäthylphenol $C_8H_{10}O + CO_2$
(als Fäulnisprodukt noch nicht nachgewiesen).

Sodann: $C_8H_{10}O + O_3 = C_8H_8O_3 + H_2O$
p-Oxyphenylessigsäure

$C_8H_8O_3 = C_7H_8O + CO_2$
p-Kresol

p-Kresol $C_7H_8O + O_3 = C_7H_6O_3 + H_2O$
p-Oxybenzoesäure

$C_7H_6O_3 = C_6H_6O + CO_2$
Phenol.

Bis auf das p-Äthylphenol sind alle Verbindungen dieser Reihe als Fäulnisprodukte bekannt. SALKOWSKI[1]) erbrachte den Nachweis der Phenylpropionsäure, Phenylessigsäure unter den Eiweißzersetzungsprodukten. Auch diese Säuren können aus Tyrosin durch successiven Abbau entstehen. Daß das Phenolgemisch bei Eiweißfäulnis besonders aus p-Kresol und etwas Phenol besteht, zeigten BAUMANN und BRIEGER[2]).

Von großem Interesse ist die sich schon durch ihren intensiven Geruch bemerkbar machende sehr häufig vorkommende Bildung von Indol und Skatol bei der bakteriellen Eiweißzersetzung. Das Skatol wurde durch BRIEGER[3]) als das β-Methylderivat:

$$C_6H_4\left\langle \begin{matrix} C \cdot CH_3 \\ NH \end{matrix} \right\rangle CH \quad \text{des Indol: } C_6H_4\left\langle \begin{matrix} \overset{\beta}{CH} \\ NH \end{matrix} \right\rangle CH(\alpha$$

erkannt. BAUMANN[4]) stellte fest, daß die Indolbildung mit den Tyrosin liefernden Gruppen des Eiweiß nicht zusammenhängen könne. SALKOWSKI[5]) wies nach, daß auch Skatolkarbonsäure:

$$C_6H_4\left\langle \begin{matrix} CH \\ NH \end{matrix} \right\rangle C \cdot COOH$$

bei Eiweißfäulnis vorzukommen pflegt. Man kann, wie NENCKI[6]) und SALKOWSKI[7]) zeigten, aber auch Skatolessigsäure unter den Eiweißfäulnisprodukten nachweisen. Diese letztere:

$$C_6H_4\left\langle \begin{matrix} C \cdot CH_3 \\ NH \end{matrix} \right\rangle C \cdot CH_2 \cdot COOH$$

leitet sich aber, wie HOPKINS und COLE[8]) gezeigt haben, ab von dem Tryptophan der tryptischen Eiweißverdauung (Skatolaminoessigsäure) und

1) E. u. H. SALKOWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 648 (1879); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IX, p. 491. Auch NENCKI, l. c.; KERRY, Mon. Chem., Bd. X, p. 864. — 2) BAUMANN u. BRIEGER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. III, p. 134, 149 (1879); Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 705, 2166. — 3) BRIEGER, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 1027 (1877). — 4) BAUMANN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. I, p. 60 (1877). Über Skatol auch NENCKI, ibid., Bd. IV, p. 371 (1880). — 5) SALKOWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 2217 (1880); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VIII, p. 417; Bd. IX, p. 8 (1885). — 6) S. Anm. 13, p. 89. — 7) SALKOWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVII, p. 302 (1899). — 8) F. G. HOPKINS u. S. W. COLE, Journ. of Physiol., Bd. XXIX, p. 451 (1903).

es ist nach den Untersuchungen von ELLINGER und GENTZEN[1]) kein Zweifel, daß das aus dem Eiweiß gebildete Tryptophan eine Vorstufe der Indolbildung darstellt, im Sinne einer schon 1889 von NENCKI[2]) geäußerten Vermutung; ebenso konnten HOPKINS und COLE bei der Einwirkung von Bakterien auf Tryptophan Bildung von Indol, Skatol, Skatolkarbonsäure und Skatolessigsäure:

Tryptophan

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}C\cdot CH_3\\ NH\end{array}\right\rangle C\cdot CH\cdot NH_2\cdot COOH \longrightarrow$$

Skatolessigsäure

$$\longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}C\cdot CH_3\\ NH\end{array}\right\rangle C\cdot CH_2\cdot COOH\,(+NH_3) \longrightarrow$$

Skatolkarbonsäure

$$\longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}C\cdot CH_3\\ NH\end{array}\right\rangle C\cdot COOH \longrightarrow$$

Skatol Indol

$$\longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}C\cdot CH_3\\ NH\end{array}\right\rangle CH \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}CH\\ NH\end{array}\right\rangle CH$$

durch successive Ammoniak- und Kohlenstoffabspaltung feststellen.

Skatol und Indol lassen sich aus dem angesäuerten Fäulnisgemisch mit Äther ausschütteln. SALKOWSKI hatte so 1,7 bis 3,2 $^0/_{00}$ Ausbeute an diesen Stoffen. Indol und Skatol werden durch Destillation der Pikrate mit Natronlauge getrennt [BAEYER[3])]. Mit salpetriger Säure gibt Indol, Skatol und Skatolkarbonsäure die BAEYERsche Indolreaktion: Rotfärbung, eventuell Fällung. Diese Probe wird namentlich in Kombination mit Chloroformausschüttelung sehr empfindlich. Indol gibt auch die LEGALsche Probe: violette Färbung mit Nitroprussidnatrium und etwas NaOH. Die „Cholerarotreaktion" [BRIEGER[4])] ist mit der Indolprobe identisch, da viele Bakterien, auch der Choleravibrio, neben Indol salpetrige Säure bilden. Ein Verzeichnis zahlreicher Indol bildender Bakterien hat LEWANDOWSKI[5]) geliefert. Ferner fanden Indolbildung beim Tetanusbacillus KITASATO und WEYL[6]), bei Pyocyaneus JAKOWSKI[7]), bei Darmbakterien ZUMFT[8]), bei Coli RETTGER[9]), bei Proteus vulgaris KUHN[10]). Eine gute Ergänzung der Indolprobe bildet die Anstellung der Proteinochrom(Tryptophan-)probe, wie ERDMANN und WINTERNITZ[11]) ausgeführt haben.

Einige Untersuchungen über die Bedingungen der Indolbildung haben interessante Gesichtspunkte ergeben. Durch HIRSCHLER[12]), Go-

---

1) ELLINGER und GENTZEN, Hofmeist. Beitr., Bd. IV, p. 171 (1903). — 2) S. Anm. 13, p. 89. — 3) BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 2339. Vgl. zur Indolreaktion auch LUNKEWICZ, Centr. Bakter., Bd. XVI, p. 945 (1894). — 4) BRIEGER, Berlin. klin. Wochenschr., 1888, No. 44. — 5) A. LEWANDOWSKI, Deutsche med. Wochenschr., 1890, p. 1186. — 6) KITASATO u. WEYL, Zeitschr. Hyg., Bd. VIII, p. 404 (1890). — 7) M. JAKOWSKI, Zeitschr. Hyg., Bd. XV, p. 474 (1893). — 8) ZUMFT, Kochs Jahresber., 1892, p. 238. — 9) F. RETTGER, Biochem. Centr., 1903, Ref. 466. — 10) F. KUHN, Arch. Hyg., Bd. XIII, p. 40 (1891). — 11) P. ERDMANN u. WINTERNITZ Münchn. med. Wochenschr., 1903, No. 23. — 12) HIRSCHLER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. X, p. 306 (1886).

RINI[1]) und SIMNITZKI[2]) wurde sichergestellt, daß reichliche Gegenwart von Zucker und Kohlenhydraten die Indolbildung hemmt. Dabei mag, wie SIMNITZKI ausführte, der Säureproduktion auf Kosten des Zuckers eine gewisse Rolle zufallen; doch liegt die Hauptbedeutung des Zuckers für die Hemmung der Indolbildung (auch der Bildung anderer aromatischer Produkte) wohl in der Gewinnung von Betriebsenergie, welche bei Abwesenheit von Zucker durch anderweitige verschiedenartige Spaltungsprozesse geliefert werden muß. Vielleicht stellen sich auch für die Entstehung von Fettsäuren bei bakterieller Eiweißspaltung analoge Verhältnisse heraus. Dem Sauerstoffzutritt kann für die Indolbildung kein allgemeiner konstanter Einfluß zukommen, da es sowohl aerobe als anaerobe Indolbildung gibt, wenn auch in manchen Fällen Sauerstoffabschluß die Indolbildung zu beeinflussen imstande sein mag[3]).

Die Bildung von Schwefelwasserstoff neben Kohlensäure bei der Fäulnis von Fleisch wird schon 1797 von CRAWFORD[4]) erwähnt. Sie ist eine sehr verbreitete Erscheinung bei bakterieller Eiweißspaltung, und von 51 Bakterienarten, welche MORRIS[5]) hinsichtlich H_2S-Bildung untersuchte, waren nur wenige Formen nicht Schwefelwasserstoffproduzenten. Choleravibrionen bilden nach KEMPNER[6]) bei Kultur im Hühnerei Schwefelwasserstoff. Zahlreiche Angaben über Schwefelwasserstoffbildung durch Bakterien hat endlich RUBNER[7]) geliefert. Daß der Schwefelwasserstoff aus den Cystingruppen des Eiweiß durch die Einwirkung von Bakterien abgespalten werden kann, ist wohl kaum in Abrede zu stellen, doch hat man außerdem Entstehung von H_2S als sekundären Prozeß als nicht ausgeschlossen zu betrachten. Es scheint eher, als ob der Schwefelwasserstoff auf verschiedenen Wegen gebildet wird, als daß im Sinne der von DUCLAUX[8]) vertretenen Anschauung stets Wasserstoff in statu nascenti für die H_2S-Bildung in Betracht kommt. NENCKI und SIEBER[9]) wiesen ferner das häufige Vorkommen von Methylmerkaptan unter den Eiweißfäulnisprodukten nach, was durch die Untersuchungen von SELITRENNY[10]), RUBNER[7]), ZOJA[11]), MÖRNER[12]) später bestätigt wurde. NENCKI[13]) wies das Merkaptan nach, indem er das Destillat aus dem angesäuerten Fäulnisgemisch in 3-proz. Quecksilbercyanidlösung auffing, den Niederschlag mit HCl zerlegte und das entstehende Gas in essigsaurem Blei auffing. Merkaptanbildung wird ferner nachgewiesen durch die Probe von DENIGÈS: Grünfärbung mit 0,5 Proz. Isatin in konzentrierter H_2SO_4. Sie gelingt nach PETRI und MAASSEN[14]) besonders stark bei Bacillus esterificans. Nach BLUMENTHAL[15]) kann bis 23 Proz. des in Fibrin enthaltenen Schwefels bei der Fäulnis als Methylmerkaptan wiedergefunden werden. Die Entstehung von Methylmerkaptan bei

1) K. GORINI, Centr. Bakter., Bd. XIII, p. 790 (1893). — 2) S. SIMNITZKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIX, p. 99 (1903). — 3) Vgl. BIENSTOCK, Arch. Hyg., Bd. XXXIX, p. 390 (1900); Ann. Inst. Past., Tome XIII, p. 854 (1899). — 4) CRAWFORD, Crells Annal., 1797, Bd. I, p. 335. — 5) M. MORRIS, Arch. Hyg., Bd. XXX, p. 304 (1897). — 6) KEMPNER, Arch. Hyg., Bd. XXI, p. 317 (1894). — 7) M. RUBNER, Arch. Hyg., Bd. XVI, p. 52 (1893); JONES, Centr. Bakt. (II), 1901, p. 65. Vgl. auch S. NADSON, Botan. Centr., Bd. XCVI, p. 591 (1904). — 8) DUCLAUX, Ann. Inst. Past., Tome X, p. 59 (1896). — 9) NENCKI u. SIEBER, Monatsh. Chem., Bd. X, p. 526 (1889). — 10) L. SELITRENNY, ibid., p. 908. — 11) L. ZOJA, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIII, p. 236 (1897). — 12) TH. MÖRNER, ibid., Bd. XXII, p. 514 (1897). — 13) NENCKI, Mon. Chem., Bd. X, p. 862 (1889). — 14) R. J. PETRI u. MAASSEN, Arbeit. kais. Gesundheitsamt, Bd. VIII, p. 490 (1893). — 15) F. BLUMENTHAL, Zeitschr. klin. Med., Bd. XXVIII, p. 222 (1895). Für die hier vertretene Ansicht bezüglich der Merkaptan-genese sprechen auch die Beobachtungen von J. WOHLGEMUTH, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIII, p. 469 (1905).

der Fäulnis wurde von RUBNER als sekundär sich anschließende Synthese angesehen. Es könnte aber auch als Spaltungsprodukt des Cystein CH_2SH — $CHNH_2$ — COOH auftreten.

Die bei der Fleisch- und Fibrinfäulnis oft beobachteten Produkte Cholin, Trimethylamin stammen offenbar aus beigemengtem Lecithin und haben mit der Eiweißspaltung nichts zu tun.

Auch der Befund von Alkohol bei der Eiweißfäulnis [VITALI [1])] ist kaum auf die Eiweißstoffe selbst zu beziehen.

Einigen Angaben zufolge soll bei der Eiweißfäulnis salpetrige Säure [DIETZEL [2])] gebildet werden, und freier Stickstoff [GIBSON [3])]. Diese Prozesse gehören wohl in den Rahmen der Nitrifikation und Denitrifikation. Nach STICH [4]) sollen bei gewissen Fäulnisprozessen auch phosphorhaltige Gase, deren Natur noch unbekannt ist, in sehr geringer Quantität entstehen.

Nicht weiter aufgeklärt sind schließlich die Angaben über Bildung von Pyridinderivaten bei der Eiweißfäulnis [5]).

§ 3.

Die Produkte bei der Eiweißresorption höherer Pilze.

Das Schicksal der von höheren Pilzen nach Spaltung der dargereichten Proteinsubstanzen primär gebildeten Produkte ist noch wenig bekannt, und erst in neuerer Zeit wurde durch einige Untersuchungen eine Anzahl von Tatsachen in dieser Hinsicht bekannt. Dieselben betreffen vor allem die Ammoniakabspaltung bei reichlicher Eiweißzufuhr. MARCHAL fand, daß viele Schimmelpilze auf 10 Proz. Hühnereiweiß, ohne Zusatz erzogen, NH_3 formieren, besonders Aspergillus terricola und Cephalothecium roseum. WILEY [6]) bestätigte diese Befunde durch Angaben, die auch Sproßpilze betreffen. Schon früher hatte WEHMER [7]) für Aspergillus überaus reichliche Bildung von Ammoniumoxalat beim Wachstum auf WITTE-Pepton beobachtet. Daß dies richtig ist, haben die Arbeiten von BUTKEWITSCH [8]) und EMMERLING [9]) aus jüngster Zeit bestätigt. EMMERLING hat überdies die einzelnen Aminosäuren hinsichtlich dieses Verhaltens als Nährboden geprüft und konnte beim Verarbeiten der meisten Monoaminosäuren durch Aspergillus (mit Ausnahme von Leucin und Phenylalanin) diese Erscheinung feststellen, während sie bei Darreichung von Diaminosäuren ausblieb. Die Frage ist in doppelter Hinsicht noch weiter zu bearbeiten: einmal hinsichtlich der Formierung von Oxalsäure aus Aminosäuren, sodann hinsichtlich der Ammoniakabspaltung. Daß man durch Zuckerzufuhr die Ammoniakoxalatanhäufung auf WITTE-Pepton-Nährboden bei Aspergillus beschränken, ja ganz zum Verschwinden bringen kann, hat bereits WEHMER, und besonders klar BUTKEWITSCH gezeigt. Aus den Versuchen des letzteren Autors ist aber noch immer nicht ersichtlich, ob eine leichtere

1) D. VITALI, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, Ref. p. 308; Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 141. — 2) DIETZEL, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 551 (1882). — 3) GIBSON, Amer. chem. Journ., Bd. XV, p. 12. Auch die diesbezüglichen neueren Angaben von SCHITTENHELM u. SCHRÖTER halten der Kritik nicht stand. Vgl. C. OPPENHEIMER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLI, p. 3 (1904). — 4) C. STICH, Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 1138. — 5) Vgl. hierzu OECHSNER DE CONINCK, Compt. rend., Tome CVI, p. 858, 1604; Bd. CXVII, p. 1097. — 6) W. WILEY, Chem. News, 1897, No. 1954. Vgl. auch MUNTZ u. COUDON, Compt. rend., Tome CXVI, p. 395 (1893). — 7) C. WEHMER, Just botan. Jahresber., 1892, Bd. I, p. 192. — 8) W. BUTKEWITSCH, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVIII, p. 147(1902). — 9) O. EMMERLING, Centr. Bakter., Bd. X, p. 273 (1903).

Verarbeitung des konstant gebildeten Ammoniak bei Zuckerzufuhr stattfindet, oder ob die Ammoniakbildung selbst unter diesen Verhältnissen unterbleibt. Das rasche Verschwinden von zugesetztem Ammoniumtartrat in Zucker-Peptonkulturen des Aspergillus, welches BUTKEWITSCH beobachtete, beweist nach keiner Richtung etwas, ebensowenig die Hemmung der Ammoniakbildung bei erschwertem Luftzutritt oder bei Bindung der Oxalsäure durch $CaCO_3$-Zusatz. Wünschenswert ist die Prüfung der Frage, ob auch der Preßsaft der Schimmelpilze zur NH_3-Abspaltung aus Aminosäuren und Wittepepton befähigt ist, und ob man einen Unterschied in der Wirksamkeit zwischen Preßsaft aus Peptonkulturen und Zuckerpeptonkulturen konstatieren kann. SHIBATA[1]) machte die interessante Beobachtung, daß Acetondauerpräparate von Aspergillus niger deutlich spaltende Wirkung auf Harnstoff entfalten, aber nicht auf Guanidin und Harnsäure. Ferner wurde Acetamid in NH_3 und Essigsäure gespalten. Das amidspaltende Aspergillusenzym war auf Oxamid und Alanin ebenfalls wirksam. Da Alanin nach eigenen Beobachtungen[2]) eine gute Kohlenstoffquelle für Aspergillus ist, und nach den Erfahrungen von NEUBERG und LANGSTEIN[3]) Alaninfütterung bei Tieren eine namhafte Anreicherung an Leberglykogen erzeugt, ist dieser Fall von Desamidierung für die Zuckerbildung aus Eiweiß von besonderem Interesse.

Ein merkwürdiger Befund, der noch weiterer Aufklärungen harrt, ist die von BAMBERGER und LANDSIEDL[4]) entdeckte namhafte Menge von Harnstoff in Lycoperdonarten. Harnstoff war bisher aus dem Pflanzenreiche überhaupt noch nicht nachgewiesen worden.

Aus faulender Hefe wurden durch BERGMANN und SCHMIEDEBERG[5]), sowie durch GRAM[6]) toxische Basen oder Ptomaine gewonnen, von denen besonders das Sepsin der erstgenannten Autoren von Interesse ist. FAUST[7]) gelang es, die Konstitution des gut kristallisierende Salze bildenden Sepsin mit großer Wahrscheinlichkeit zu ermitteln. Sepsin, $C_5H_{14}N_2O_2$, ist ein Dioxydiamin der Form $CH_2NH_2 \cdot (CHOH)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2NH_2$.

Einunddreißigstes Kapitel: Stickstoffgewinnung und Eiweissbildung bei Bakterien und Pilzen.

§ 1.

Stickstoffverbindungen als Baustoffe und als Quelle von Betriebsenergie. Die Verarbeitung verschiedener Stickstoffverbindungen durch Bakterien.

Ein sehr auffälliges und allgemeines Moment unterscheidet den Stoffwechsel der überwiegenden Mehrheit der Tiere von dem Stoffwechsel der Pflanzenwelt. Dies ist die reichliche Aufnahme von Stickstoffverbindungen als Nahrungsmaterial und die reichliche Abgabe von

1) K. SHIBATA, Hofmeist. Beitr., Bd. V, p. 384 (1904). — 2) F. CZAPEK, ibid., Bd. I, p. 547 (1902). — 3) C. NEUBERG u. L. LANGSTEIN, Arch. Anat. Physiol. (Engelmann), 1903, Suppl., p. 514. — 4) M. BAMBERGER u. A. LANDSIEDL, Monatsh. Chem., Bd. XXIV, p. 218 (1903). — 5) E. BERGMANN u. O. SCHMIEDEBERG, Centr. med. Wiss., 1868, p. 114. — 6) CH. GRAM, Arch. exp. Path., Bd. XX, p. 116 (1886). — 7) E. S. FAUST, Arch. exp. Pathol., Bd. LI, p. 248 (1904).

N-haltigen Auswurfsstoffen. Die Pflanzen pflegen sich demgegenüber als ökonomische Wirte zu zeigen, welche das in der Regel nicht zu reichliche Stickstoffmaterial, welches ihnen die Außenwelt zur Verfügung stellt, sehr ausnützt und in relativ geringem Maße unter den nicht verwertbaren Stoffwechselendprodukten wieder erscheinen läßt. Die Kohlenstoffgewinnung und Kohlenstoffabgabe bieten einen kräftigen Kontrast hierzu, indem hierbei ein relativ großer Umsatz zutage tritt. Dies illustriert alles die große Bedeutug der Stickstoffverbindungen als Quelle für Betriebsenergie im Tierreich, und die viel geringere Bedeutung dieser Stoffe als Energiequelle für die Pflanzen, welche meist nur N-freie Kohlenstoffverbindungen, vor allem Zucker und Fett zur Energiegewinnung ausnützen. Beim Tiere dürften neben Zucker und Fett voraussichtlich Eiweißstoffe in stetem regen Zerfalle begriffen sein (VOITS „zirkulierendes Eiweiß"), die dauernd ersetzt werden müssen, um das Stoffwechselgleichgewicht zu erhalten. Bei der Pflanze steht die Bedeutung der Proteinstoffe als „Organeiweiß" im Sinne VOITS so entschieden im Vordergrunde, so daß man derzeit über die Bedeutung des Eiweißzerfalles in der Pflanze als Betriebsenergiequelle noch durchaus im unklaren ist. Ein reichlich ernährtes gesundes Tier scheidet nicht viel weniger Stickstoff in Harn und Fäces aus, als es mit der Nahrung aufnimmt, es steht ungefähr im Stickstoffgleichgewichte. Einen solchen Zustand kennt man bisher in pflanzlichen Organismen noch nicht. So weit bekannt, wächst die im Pflanzenkörper befindliche Stickstoffmenge stetig heran, ohne daß mehr als die geringe in den abgestoßenen älteren Teilen des Pflanzenstockes vorhandene Stickstoffquantität verloren ginge.

Um die verbindenden Wege zu finden, welche über diese Kluft zwischen pflanzlichem und tierischem Stoffwechsel hinüberführen könnten, eignen sich wohl Studien am besten, welche man an den normal eiweißreiche organische Substrate bewohnenden saprophytischen und parasitischen Formen der Bakterien und Pilze, besonders der ersteren, anstellen kann. Noch LIEBIG war der Meinung, daß Pilze zu ihrer Ernährung nur Eiweißstoffe, analog dem Tiere, verwenden können. PASTEUR gelang es 1858 zuerst, diese Meinung zu erschüttern, indem er demonstrierte, wie man Hefen und Schimmelpilze mittelst weinsaurem Ammon ernähren kann. NÄGELI [1]) erweiterte diese Erfahrungen ungemein, wenn auch seine allgemeinen Folgerungen, wie später darzulegen sein wird, sich kaum aufrecht erhalten ließen. Für die Bakterien blieb allerdings die Meinung, daß sie sich ausschließlich der Eiweißstoffe als N-Quellen bedienen, großenteils länger erhalten, nicht zum geringsten deshalb, weil sich die Bakteriologie fast ausschließlich eiweißhaltiger Nährböden zu bedienen pflegte. MAASSEN [2]), USCHINSKY [3]), FRÄNKEL [4]) haben aber zu zeigen vermocht, daß eine große Zahl von saprophytischen und parasitisch lebenden Bakterienformen auf gänzlich eiweißfreiem Substrate zu vegetieren vermögen, darunter selbst pathogene Arten, wie Milzbrandbacillus, Eiterstreptokokken und Tuberkelbazillen. Als eiweißfreie

---

1) C. v. NÄGELI, Sitz.-Ber. München. Akad., 1879; Botan. Untersuch., Bd. III; Untersuch. über niedere Pilze, 1882, p. 1. — 2) A. MAASSEN, Arbeit. kais. Gesundheitsamt, Bd. IX, p. 401 (1894). — 3) USCHINSKY, Centr. Bakt., Bd. XIV, p. 316 (1894). — 4) C. FRÄNKEL, Hygien. Rundsch., Bd. IV, p. 769 (1894). Vgl. auch O. VOGES, Centr. Bakt., Bd. XV, p. 453 (1894); SANDERS, Arch. Hyg., Bd. XVI; KÜHNE, Zeitschr. Biolog., Bd. XXX, p. 221; PROSKAUER u. BECK, Zeitschr. Hyg., Bd. XVIII, p. 128.

Bakteriennährlösung wird besonders die von USCHINSKY angegebene Mischung viel verwendet. Sie besteht aus 1000 Teilen Wasser, 30 bis 40 Teilen Glyzerin, 5—7 Teilen Kochsalz, 0,1 Teil $CaCl_2$, 0,2—0,4 Teilen $MgSO_4$, 2,5—3 Teilen HK_2PO_4, 6—7 Teilen Ammonlaktat, 3—4 Teilen Asparagin. Es ist demnach auch für die Bakterien, wenigstens zum großen Teil, zweifelhaft geworden, ob sie die Eiweißstoffe ihres normalen Substrates unbedingt zum Leben notwendig haben. Daß sie jedoch fakultativ mit Eiweißstoffen alle lebenswichtigen Funktionen unterhalten können, also selbst die Betriebsenergie aus jenen Verbindungen schöpfen, steht außer Zweifel. Trotzdem scheint, nach dem was bis heute bekannt ist, der bakterielle Stoffwechsel auf Eiweißsubstrat dem Stoffwechsel der Kohlenstoff-assimilierenden Pflanzen verwandter zu sein als dem tierischen Stoffwechsel. Es wurde bereits im vorigen Paragraphen dargelegt, daß Zuckerdarreichung bei den Bakterien der Eiweißfäulnis erhebliche Änderungen in der Beschaffenheit der Stoffwechselprodukte bedingt, so daß Indol- und p-Kresolbildung bei reichlicher Kohlenhydratzufuhr ausbleibt. Es wurde auch schon ausgeführt, daß die Annahme nahe liegt, die Spaltung des Tryptophans unter Indolbildung, die Bildung des Kresol aus Tyrosin mit Prozessen in Verbindung zu bringen, welche nur dann auftreten, wenn die Energiegewinnung aus Zucker nicht möglich ist, sondern Eiweißstoffe herangezogen werden müssen. Selbst die Ammoniakabspaltung aus Aminosäuren scheint hierher zu zählen. Bakterien pflegen sehr allgemein aus Amiden und Eiweißstoffen Ammoniak abzuspalten[1]; Leucin wird unter Bildung von Valeriansäure, Leucinsäure unter Bildung von Capronsäure, Buttersäure und Essigsäure verarbeitet (STOLNIKOFF[2]); aus Phenylamidopropionsäure entsteht Phenylessigsäure [BAUMANN[3]]; aus Tyrosin Hydrozimmtsäure [SALKOWSKI[4]]; Hippursäure wird unter NH_3-Abspaltung verarbeitet[5]); nach MIQUEL[6]) bildet ein Spaltpilz aus Asparagin Ammoniumsuccinat. Es scheinen dies aber zum größten Teile fakultative Stoffwechselvorgänge zu sein.

Man kennt jedoch nicht wenige Gruppen von Bakterien, welche tatsächlich der Energiegewinnung aus dem Zerfalle von Stickstoffverbindungen angepaßt sind. Ein ausgezeichnetes Beispiel sind die Harnstoffgärung erzeugenden Formen, welche die bei der Hydrolyse des Harnstoffes in Ammoniak und Kohlensäure frei werdende Energie für ihren Stoffwechselbetrieb ausnützen. Die Denitrifikationsmikroben, welche Nitrat unter Entbindung freien Stickstoffes zersetzen, bilden einen weiteren Fall dieser Reihe. Endlich sind es die überaus interessanten nitrifizierenden Organismen, welche aus der Oxydation von Ammoniak zu salpetriger Säure, respektive aus der Oxydation der letzteren zu Salpetersäure ihre Betriebsenergie schöpfen. Für den Grad der Anpassung an die Energiegewinnung aus Stickstoffverbindungen, von denen alle erwähnten Formen eine relativ ungeheuer große Quantität zu verarbeiten gezwungen sind, spricht der Umstand, daß die Nitrosomonaden Dextrose schon in Konzentrationen von 0,1 Proz. sehr schädigt [WINOGRADSKY[7]], und auch bei den Denitrifikationsmikroben Zucker eine schlechtere

1) Vgl. BEIJERINCK, Centr. Bakter. (II), Bd. IX, p. 41 (1902). — 2) STOLNIKOFF, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. I, p. 345. — 3) BAUMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 385; Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VII, p. 782. — 4) E. u. H. SALKOWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VII, p. 450. — 5) BURRI, HERFELDT u. STUTZER, Journ. f. Landw., 1894, p. 329. — 6) P. MIQUEL, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 672 (1879). — 7) WINOGRADSKY u. OMELIANSKI, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 329 (1899).

Kohlenstoffnahrung darstellt als organische Säuren [JENSEN [1]]. Diese Fälle sind noch einer speziellen ausführlichen Würdigung in den folgenden Paragraphen zu unterziehen.

Mit dem Zurücktreten der Bedeutung der Stickstoffverbindungen als Quelle für Betriebsenergie bei den übrigen Bakterienformen steht es in Verbindung, wenn der Nährwert einer organischen Stickstoffverbindung auch durch ihre Stellung unter den Kohlenstoffverbindungen mitbestimmt wird. In zahlreichen Fällen, denen wir bei den höheren Pilzen ganz allgemein begegnen, ist es entschieden vorteilhaft für das Gedeihen der Organismen, über eine gesonderte Kohlenstoff- und Stickstoffquelle zu verfügen, wobei für die erstere Zucker sehr allgemein den Vorrang in der Eignung besitzt. Die Stickstoffverbindung wird in der Regel nur dann maximal ausgenützt, wenn eine treffliche Kohlenstoffquelle gleichzeitig zur Verfügung steht. Nicht unerwartet wird uns bei Beachtung dieser Verhältnisse der Fall erscheinen, daß dieselbe Stickstoffverbindung ungleichen Nährwert als Baustoff besitzt, wenn verschiedene geeignete Kohlenstoffverbindungen mit ihr zugleich dargeboten werden. So gaben BOEKHOUT und OTT DE VRIES [2]) für Bacillus fuchsinus an, daß er durch Ammoniaksalze seinen N-Bedarf wohl bei Darreichung von Weinsäure, nicht aber bei Darreichung von Oxal- oder Zitronensäure decken könne. Die Essigbakterien nützen nach HOYER [3]) Pepton, Asparagin nur bei Gegenwart von Glykose aus. Die Verhältnisse liegen in solchen Fällen sehr verwickelt, und unter anderem hat man auch den „elektiven Stoffwechsel“ [PFEFFER [4])] dabei wohl in Betracht zu ziehen.

Man mag im allgemeinen ein Parallelgehen des „Nährwertes“ von Stickstoffverbindungen mit der Tauglichkeit der Verbindungen zur Eiweißsynthese annehmen, und es ist wohl kaum ein Zufall, daß die direkten Hydratationsprodukte der Proteinsubstanzen: Monaminosäuren, Diaminosäuren, Glukosamin weitverbreitet eine ausgezeichnete Stickstoffnahrung abgeben. Für Bakterien sind jedoch diese Verhältnisse methodischer Schwierigkeiten halber noch wenig bekannt, und es hält derzeit schwer. ein halbwegs allgemein gültiges Gesetz hierfür aufzustellen.

NÄGELI [5]) war wohl der erste, welcher sich bemühte, allgemein leitende Prinzipien für die Tauglichkeit von Stickstoffverbindungen als Bakteriennährstoffe zu finden, doch hat sich NÄGELIS Folgerung, daß der NH_2-Stickstoff allgemein am günstigsten wirkt, weniger der NH-Stickstoff, noch schlechter der NO- und CN-Stickstoff in der Folge nicht bewährt, da sich zu viele Ausnahmen ergeben und die oben erwähnten Abhängigkeitsverhältnisse zwischen Kohlenstoff- und Stickstoffnahrung das Gesamtbild oft proteusartig veränderlich erscheinen lassen. Das Tatsachenmaterial ist überdies noch viel zu dürftig, und viele Untersuchungen lassen die notwendige weitausgreifende Disposition der Experimente vermissen. Direkt widerlegt ist die NÄGELIsche Theorie durch die Beobachtungen über die Assimilation von Nitrilen: Acetonitril [REINKE [6])]; Mandelsäurenitril [PFEFFER [7])]. Ferner wird nach

1) HJ. JENSEN, Centr. Bakt. (II), Bd. III, p. 622 (1897). — 2) F. W. J. BOEKHOUT u. J. OTT DE VRIES, Centr. Bakt. (II), Bd. III, p. 497 (1898). — 3) D. P. HOYER, ibid., p. 867. — 4) W. PFEFFER, Jahrb. wiss. Botan., Bd. XXVIII, p. 205 (1895). — 5) S. Anm. 1, p. 96. 6) REINKE, Untersuch. a. d. Laborat. Göttingen, 1888, Heft. III, p. 37. — 7) PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., Bd. I, p. 398. Auch FERMI, Centr. Bakt., Bd. XV, p. 722 (1894).

BOKORNY [1]) auch Trinitrocellulose durch Bakterien verarbeitet. Stickstoffwasserstoffsaure Salze sind nach LOEW [2]) und SCHATTENFROH [3]) starke Gifte und $^1/_{20}$- bis 1 $^0/_{00}$-Lösungen von N_3Na töten bereits ab. Auf die einzelnen Untersuchungen über die N-Ernährung von Bakterien einzugehen, ist aus den angedeuteten Gründen schwer möglich, überdies beziehen sich ältere Arbeiten, wie jene von JAKSCH [4]) über die Ernährung des „Harnstoffpilzes" auf unkontrollierbare Bakteriengemenge. Es seien nur kurz namhaft gemacht die interessanten Untersuchungen von PROSKAUER und BECK [5]) über die Stickstoffernährung der Tuberkelbacillen, diejenigen EIJKMANS [6]) über Photobacterium javanense, welches ausschließlich Pepton unter den gebotenen Bedingungen assimilierte, von PÉRÉ [7]) und PFAUNDLER [8]) über Bacterium coli, von LIESENBERG und ZOPF [9]) über Leuconostoc mesenterioides und Bacterium vernicosum, von CHARRIN und DISSARD [10]) über Bacillus pyocyaneus, von BEHRENS [11]) über Bacillus „lupuliperda", von SCHREIBER [12]) über Bacillus subtilis, anthracis und tumescens, von HUEPPE [13]) über Milchsäurebacillen, die wertvollen Angaben von CHUDJAKOW [14]) über die Stickstoffversorgung der anaeroben Buttersäuregärungserreger, die Untersuchungen von LOEW und KOZAI [15]) über Micrococcus prodigiosus und die Zusammenstellungen von BOKORNY [16]). Nach diesen Daten ist Asparagin sehr allgemein eine gute N-Quelle, ebenso auch andere Aminosäuren. Wie divergent aber bezüglich anderer Substanzen die Resultate ausfielen, zeigt sich unter anderem beim Harnstoff, welchen Pyocyaneus, Coli, Photobact. javanense, Tuberkelbacillen nicht verarbeiten sollen, während ihn viele Bakterien, darunter die anaeroben Buttersäuregärer, wohl verwenden können; Tuberkelbacillen sollen, wie angegeben wird, wohl Biuret, nicht aber Harnstoff assimilieren. Nitrate sind häufig untauglich (was noch bei höheren Pilzen beobachtet wird). Nach DEMOUSSY [17]) führen Bodenmikroben nicht nur Methylamin und Trimethylamin in NH_3 über, sondern auch komplexe Basen mit ringförmig geschlossener Kette: Anilin, Pyridin, Chinolin, wenngleich sehr langsam. LUTZ [18]) fand eine merkliche Ausnutzung von Alkaloiden bei Gegenwart von Ammoniakstickstoff. LOEW [19]) gab an, daß Pyridin, Pikrinsäure, Nitranilsäure, Nitrobenzoesäure, Äthylendiamin weder giftig noch nährend wirken. Nach allem ist es noch eine mißliche Sache, Verallgemeinerungen hinsichtlich Nährfähigkeit und chemischer Konstitution von Stickstoffverbindungen zu machen, und einschlägige Bemühungen, wie jene O. LOEWS, sind einstweilen mit Vorsicht aufzunehmen.

Von Interesse ist auch das Studium der den Mikroben des Humusbodens zur Verfügung stehenden Stickstoffverbindungen. Damit haben

1) BOKORNY, Chem.-Ztg., Bd. XX, p. 985 (1896). — 2) O. LOEW, Chem. Centr., 1891, Bd. I, p. 34; 1892, Bd. I, p. 51. — 3) SCHATTENFROH, Arch. Hyg., Bd. XXVII, p. 231 (1896). — 4) R. v. JAKSCH, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. V, Heft 6. — 5) S. Anm. 4, p. 96. — 6) EIJKMAN, Koch Jahresber., 1892, p. 71. — 7) PÉRÉ, Ann. Inst. Past., Tome VI, p. 512 (1892). — 8) PFAUNDLER, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXI, p. 113 (1902). — 9) C. LIESENBERG u. ZOPF, Zopfs Beitr., Heft 1 (1892). — 10) A. CHARRIN u. A. DISSARD, Compt. r. soc. biol., 1893, p. 182. — 11) J. BEHRENS, Wochenschr. Brauerei, 1896, p. 802. — 12) O. SCHREIBER, Centr. Bakt. (I), Bd. XX, p. 353 (1896). — 13) F. HUEPPE, Mitteil. kais. Gesundheitsamt, Bd. II, p. 309 (1885). — 14) N. CHUDJAKOW, Centr. Bakt. (II), Bd. IV, p. 391 (1898). — 15) O. LOEW u. Y. KOZAI, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. V, p. 137 (1902). — 16) BOKORNY, Pflüg. Arch., Bd. LXVI, p. 114 (1897). 17) E. DEMOUSSY, Compt. rend., Tome CXXVI, p. 253 (1898). — 18) L. LUTZ, Bull. soc. bot. France, Bd. L, p. 118 (1903). — 19) O. LOEW, Centr. Bakt., Bd. IX, p. 659 (1891); Bd. XI, p. 361 (1892); Biolog. Centr., Bd. X, p. 577 (1890).

sich Arbeiten von LOGES[1]), DOJARENKO[2]) und ANDRÉ[3]), ferner von NIKITINSKY[4]) befaßt. Nach DOJARENKO macht der Aminosäuren-N einen sehr bedeutenden Anteil des Humusbodens-N (22 bis 70 Proz.) aus. Der Gehalt an leicht abspaltbarem Amid-N ist hingegen gering.

Anhangsweise sei auf Untersuchungen über die Stickstoffversorgung von Myxomyceten hingewiesen. POTTS[5]) studierte die Ernährung von Dictyostelium mucoroides (sowie des symbiontisch damit verbundenen Bacterium fimbriatum). Hier soll Ammoniumnitrat ausgezeichnet als Stickstoffquelle geeignet sein, obgleich weder andere Nitrate noch andere Ammonsalze besonders gut wirken. Aminosäuren, sowie Eiweißstoffe werden assimiliert und sind treffliche N-Quellen, ebenso Harnsäure, weniger gut Hippursäure und Urethan.

§ 2.

Die Stickstoffversorgung der Sproßpilze.

Seit PASTEUR gezeigt hat, daß Hefen unter Darreichung von Ammoniumsalzen als Stickstoffquelle ihr Gedeihen finden, wurde die Stickstoffernährung der Sproßpilze von verschiedenen Seiten gründlich untersucht. Trotz allem stehen noch zahlreiche Fragen auch hier offen. Wie BEIJERINCK[6]) betonte, bevorzugen die Hefen ausgesprochen die Darreichung gesonderter N- und C-Quellen; man kann zwar Wein- und Bierhefe durch Asparagin allein als gemeinsame C- und N-Quelle ernähren, doch erreicht sie ihr volles Gedeihen unter vollständiger Ausnützung der Nahrungsmaterialien erst in Asparagin-Zuckerlösung.

Albumosen (z. B. WITTE-Pepton) sind bekanntlich für Hefen eine treffliche Stickstoffnahrung [A. MAYER[7]), BOKORNY[8])]. Wenn Albumin, Legumin u. a. native Proteinstoffe bei Hefe und Mycoderma [SCHULZ[9])] ein schlechtes Resultat gaben, so liegt dies wohl nur daran, daß bei Anwendung fester Proteine das proteolytische Hefeenzym nicht genügend in der Außenflüssigkeit wirken konnte (da es sich um ein „intracelluläres Enzym“ handelt) und gelöste Proteide inungenügender Menge in die Zellen eintreten[10]).

Aminosäuren dürfen als ebensogute Stickstoffnahrung für Sproßpilze angesehen werden. Besonders das Asparagin wurde viel untersucht: A. MAYER, BOKORNY, A. SCHULZ, BEIJERINCK, KUSSEROW[11]), SOLDAN[12]), LAURENT[13]), DUCLAUX[14]) und LANGE[15]) berichten hierüber. Das

---

1) G. LOGES, Landw. Versuchstat., Bd. XXXII, p. 201 (1885). — 2) A. DOJARENKO, ibid., Bd. LVI, p. 311 (1902). — 3) G. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXXXV, p. 1353 (1902); Tome CXXXVI, p. 820 (1903). — 4) J. NIKITINSKY, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVII, p. 365 (1902). — 5) G. POTTS, Flora, 1902, Erg.-Band, p. 281. — 6) BEIJERINCK, Centr. Bakt., Bd. XI, p. 68 (1892). — 7) A. MAYER, Untersuch. üb. alkohol. Gärung, 1869; Gärungschemie (1902), 5. Auflage, p. 134. — 8) TH. BOKORNY, Dingl. polytech. Journ., 1897; Centr. Bakt. (II), Bd. IX, p. 674 (1902). — 9) A. SCHULZ, Just Jahresber., 1877, p. 84. — 10) Über positive Ergebnisse mit Eidotterproteinen berichtete MACH, Annal. Önolog., Bd. IV, p. 372. — 11) R. KUSSEROW, Brennereizeitung, No. 318, Bd. XIV (1897); Kochs Jahresber., 1897, p. 84. — 12) C. SOLDAN, Kochs Jahresber., 1898, p. 82. — 13) E. LAURENT, Ann. Inst. Past., Tome III, p. 362 (1889); Ann. soc. belg. micr., Tome XIV (1890). — 14) DUCLAUX, Traité Microbiol., Tome III, p. 205. Über Assimilation von Guanin, Allantoin, Kreatin etc. durch Hefe vgl. SCHULZ, l. c., RÖSLER u. BIALOBLOCKI, Ann. Ön., Bd. I, p. 55. — 15) H. LANGE, Wochenschr. Brauer., Bd. XVI, p. 49 (1899).

Asparagin gewinnt wegen seines vorteilhaften Einflusses auf den Gärungsverlauf auch praktische Bedeutung. Übrigens wirken Leucin, Glutamin, Glykokoll und Tyrosin nach LAURENT und BOKORNY ebenfalls sehr günstig. Nach HESS[1]) wird durch derartig günstige N-Quellen wie Pepton und Aminosäuren auch die Invertinbildung sehr gefördert. Nach WENT und PRINSEN GEERLIGS[2]) bietet Saccharomyces Vordermanni analoge Verhältnisse wie Bierhefen.

Bezüglich der N-Versorgung durch Säureamide differieren die Resultate. LAURENT fand Acetamid, wie Formamid, untauglich, während MACH[3]) das Acetamid brauchbar fand. Auch Harnstoff wurde von BEIJERINCK unbrauchbar gefunden, während dieses Amid in früheren Untersuchungen von MAYER, ferner für Mycoderma von SCHULZ, und Sacch. Vordermanni durch WENT und PRINSEN GEERLIGS als verarbeitbar angegeben wurde. Daß beide Resultate unter differenten Vegetationsbedingungen eintreffen können, lehren die Beobachtungen von THOMAS[3]), wonach Hefe bei Harnstoffdarreichung in 10-proz. Zuckerlösung schwach, in 20-proz. Zuckerlösung aber kräftig gedeiht. Für Ammonbikarbonat ergaben sich ähnliche Verhältnisse, und weitere Versuche zeigten, daß gleichzeitige Darreichung von NH_3-Stickstoff die Verarbeitung anderweitiger sonst nicht guter N-Quellen deutlich unterstützt. Derartige Eventualitäten wird man fortan zu beachten haben, wenn man verschiedene Stickstoffverbindungen hinsichtlich ihrer Nährfähigkeit prüft. Widersprüche bezüglich der Tauglichkeit einzelner Alkylamine zwischen LAURENT und BOKORNY werden sich vielleicht in ähnlicher Weise aufklären lassen. Auch werden, wie LAURENT schon angab, einzelne Alkaloide unter bestimmten Bedingungen brauchbar sein, während negative Resultate, wie sie BOKORNY, FERMI und POMPONI[4]), CHARPENTIER[5]) erhielten, nicht immer und unter allen Umständen sich ergeben müssen. Kein einziges Pflanzenalkaloid scheint sich übrigens als sehr giftig erwiesen zu haben, so daß erst 5 Proz. Strychninchlorhydrat tötet, 5 Proz. Morphin, 0,3 Proz. Cocain, aber noch keinen Einfluß ausüben. FERMI fand $^1/_2$ Proz. Nikotin oder 5 Proz. Chinin tödlich.

Entschieden giftig wirken Cyanwasserstoff, noch mehr Dicyan (O. LOEW, und TSUKAMOTO[6])] ferner Azoimidsulfat [O. LOEW[7])], und Hydrazin (Diamid).

A. MAYER hat 1869 zuerst darauf hingewiesen, daß Nitrate im Gegensatze zu Ammoniumsalzen von Hefen sehr schlecht assimiliert werden. SCHULZ fand dasselbe für Mycoderma. Spätere Untersuchungen von LAURENT und BEIJERINCK lieferten dasselbe Ergebnis; nach BEIJERINCK sind Nitrate nur für manche Arten, Nitrite aber für gar keine Sproßpilze als N-Quellen verwendbar. Ammonsalze werden aber nach LOEW[8]) noch in Konzentrationen bis zu 10 Proz. (NH_4Cl) vertragen, freies NH_3 ist jedoch stark schädlich. LAURENT hat die Frage aufgeworfen, ob nicht die Nitrate durch eine in der Zelle stattfindende Reduktion zu Nitriten schädlich wirken. EVANS[9]) meinte diese Ansicht ablehnen zu dürfen.

---

1) Fr. HESS, Kochs Jahresber., 1897, p. 105. — 2) F. A. WENT u. H. C. PRINSEN GEERLIGS, Centr. Bakt. (II), Bd. I, p. 505 (1895). — 3) P. THOMAS, Compt. rend., Tome CXXXIII, p. 312 (1901). — 4) CL. FERMI u. E. POMPONI, Centr. Bakt. (II), Bd. II, p. 577 (1896). — 5) A. CHARPENTIER, Compt. r. soc. biol., Tome XVII, p. 83 (1885). — 6) O. LOEW u. TSUKAMOTO, Centr. Bakt. (II), Bd. I, p. 377 (1895). — 7) O. LOEW, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII p. 3203 (1890); Bd. XXIV, p. 2947 (1891). — 8) O. LOEW, Pflüg. Arch., Bd. XXXV, p. 509. 9) EVANS, Kochs Jahresber., 1896, p. 92.

Es wird aber an anderer Stelle darzulegen sein, daß in dem Hefepreßsafte vielleicht ein nitratzersetzendes Enzym vorkommt. Die „Sekretion stickstoffhaltiger Substanzen" durch Hefe bei Behandlung mit Wasser und Salzlösungen, wie sie bei GAYON und DUBOURG[1]) beschrieben, ist wohl nur auf Exosmose aus toten und nicht mehr intakten Zellen zu beziehen.

§ 3.

Stickstoffversorgung und Eiweißsynthese bei höheren Pilzen.

Die Erfahrungen, welche bis jetzt über die Stickstoffernährung von eigentlichen Pilzen (von Saccharomyces abgesehen) vorliegen, betreffen nur relativ wenige Formen aus den Reihen der Saprolegnien, Mucorineen, Basidiobolus, dann Konidienformen von Ascomyceten (Penicillium, Aspergillus, Botrytis), endlich Ustilagoarten, und geben kaum das Recht, ein Urteil von umfassender Geltung für die Mehrzahl der Pilze abzugeben. Soweit bekannt, gilt für die höheren Pilze ebenfalls das Gesetz, daß Stickstoffverbindungen ihren vollen Nähreffekt erst dann entfalten, wenn ihnen gleichzeitig eine gut taugliche Kohlenstoffquelle beigesellt wird, und vor allem erst in Gegenwart von Zucker. So entwickelte Aspergillus niger in meinen eigenen Versuchen[2]) in der gleichen Zeit und unter den gleichen Bedingungen, da er auf 3 Proz. Rohrzucker + 1 Proz. Asparagin 600 mg Trockensubstanz erzeugte, auf 4 Proz. Asparagin allein nur 20 mg Trockensubstanz. Von dem Einflusse der Kohlenstoffquelle auf die Ausnützung gleichzeitig dargereichten Asparagins (1 Proz.) auf die Stickstoffausnützung und die Trockengewichtszunahme gibt nachfolgende Tabelle Aufschluß.

Als C-Quelle	Trockengewicht	Von 100 Teilen dargebotenem N wurden ausgenützt
Methylal	53,5 mg	6,05
Äthylenglykol	74,3 „	8,39
Glyzerin	288,6 „	32,6
Erythrit	323,8 „	36,58
l-Arabinose	350,0 „	39,55
l-Xylose	512,7 „	57,9
d-Fruktose	523,7 „	59,17
Inulin	619,6 „	70,0
Glukoheptose	35,4 „	4,0
d-Glukonsäure	253,8 „	23,5
Quercit	325,0 „	36,7

Zahlreiche andere Daten sind an dem angeführten Orte zu ersehen.

Daß sowohl Albumosen (z. B. WITTEs Pepton) als die bei der Eiweißhydrolyse entstehenden Aminosäuren ausgezeichnete Stickstoffnahrung für die Pilze darstellen, haben wohl alle einschlägigen Untersuchungen ergeben, und ich versuchte zu zeigen (l. c.), daß bei Aspergillus nur geringe Unterschiede in der Nährfähigkeit bei diesen Aminosäuren konstatiert werden können. Dies ergab sich unter anderem auch für den Soorpilz [LINOSSIER und ROUX[3])], für Rhizopus oryzae [WENT

---

1) GAYON u. DUBOURG, Compt. rend., Tome CII, p. 978 (1886). — 2) Vgl. F. CZAPEK, Hofmeisters Beitr., Bd. I, p. 538; Bd. II, p. 557; Bd. III, p. 47 (1902). — 3) G. LINOSSIER u. ROUX, Compt. rend., Tome CX, p. 355 (1890).

und PRINSEN GEERLIGS[1])], für Cladosporium, Hormodendron, Dematium [SCHOSTAKOWITSCH[2])], für Basidiobolus ranarum [RACIBORSKI[3])], für Mucor proliferus [SCHOSTAKOWITSCH[4])], Thamnidium elegans [BACHMANN[5])]. Sporodinia grandis und Saprolegnia mixta [KLEBS[6])]. Die Eignung von Asparagin wurde besonders von NAKAMURA[7]) geprüft. Die Angaben von HERZBERG[8]), wonach Asparagin für einzelne Ustilagoformen unverwendbar ist, beziehen sich nur auf zuckerfreie Nährlösungen, und bei Gegenwart von Zucker dürften auch alle Ustilagoarten Albumosen und Aminosäuren ausgezeichnet ausnützen können.

In meinen oben zitierten Arbeiten habe ich versucht, Beziehungen herzustellen zwischen der hohen Eignung der Aminosäuren und der Notwendigkeit, daß zu der Eiweißsynthese im Pilzorganismus fertige Aminosäuren nötig sind, und daß diese, wenn sie nicht schon in der Nahrung vorhanden sind, als erstes Stadium der Eiweißsynthese formiert werden müssen. Eine Erweiterung der einschlägigen Erfahrungen brachten Versuche von EMMERLING[9]), in denen unter anderem auch gezeigt wurde, daß die neu aufgefundenen Eiweißhydratationsprodukte wie Pyrrolidinkarbonsäure und Serin ebenso günstig wirken. Von großer Bedeutung ist die Feststellung EMMERLINGS, daß nur die (bei der Eiweißhydrolyse ausschließlich entstehenden) α-Aminosäuren tauglich sind, nicht aber die synthetisch zugänglichen β- und γ-Aminosäuren. Die Stereoisomerie der Aminosäuren spielt ebenfalls eine Rolle. SCHULZE und BOSSHARD[10]), ferner MENOZZI und APPIANI[11]) fanden, daß bei Kultur von Penicillium auf inaktivem Leucin oder i-Glutaminsäure die rechtsdrehende Modifikation verbraucht wird, während die linksdrehende Modifikation zurückbleibt. FISCHER[12]) konstatierte, daß Schimmelpilze aus r-Alanin nur das d-Alanin verarbeiten. Es sind also nicht alle optischen Isomeren der α-Aminosäuren zur Eiweißsynthese gleich gut geeignet. Im weiteren wird es eine wichtige Aufgabe sein, die künstlich darstellbaren „Polypeptide" FISCHERS hinsichtlich ihrer Eignung zur Ernährung und Eiweißsynthese von Schimmelpilzen zu prüfen. Einige Andeutungen über Zusammenhang zwischen der Konstitution der Aminosäuren und ihrer hervorragenden Verwendbarkeit bei der Eiweißsynthese durch Schimmelpilze ergeben sich aber bereits auch aus meinen eigenen Erfahrungen. Weil die aromatischen Aminosäuren (Anthranilsäure, m- und p-Aminobenzoesäure), welche die NH_2-Gruppe in der Gruppierung $\begin{matrix} =C \diagdown \\ -C \diagup \end{matrix} C \cdot NH_2$ besitzen, unvergleichlich schlechter ausgenützt werden als die aliphatischen α-Aminosäuren (m-Aminobenzoesäure gab 80 mg, die Paraverbindung 28,4 mg, Anthranilsäure nur 7 mg Pilzernte), liegt es nahe, der nur in den aliphatischen Säuren vorhandenen Gruppierung: $-CHNH_2-$ eine Bedeutung zuzu-

---

1) S. Anm. 2, p. 101. — 2) W. SCHOSTAKOWITSCH, Flora, 1895, Erg.-Bd., p. 362. — 3) M. RACIBORSKI, Flora, 1896, p. 107. — 4) SCHOSTAKOWITSCH, Flora, 1897, Erg.-Bd., p. 88; Amylomyces ist untersucht von M. NIKOLSKI, Centr. Bakt. (II), Bd. XII, p. 667 (1904). — 5) J. BACHMANN, Bot. Ztg., 1895, p. 107. — 6) G. KLEBS, Beding. d. Fortpflanz. bei einigen Algen u. Pilzen (1896); Jahrbüch. wiss. Bot., Bd. XXXII, p. 23, 36 (1898); Bd. XXXIII (1899). — 7) P. NAKAMURA, College Agric. Tokyo, Vol. II, p. 468 (1897). — 8) P. HERZBERG, Zopfs Beiträge, 1895. — 9) O. EMMERLING, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 2289 (1902). — 10) E. SCHULZE u. BOSSHARD, Ber. Chem. Ges., Bd. XVIII, p. 388 (1885); SCHULZE u. LIKIERNIK, ibid., Bd. XXIV, p. 669 (1891). — 11) A. MENOZZI u. G. APPIANI, Chem. C., 1894, Bd. I, p. 463. — 12) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 2451 (1899).

teilen. Diese Meinung wird auch dadurch bestätigt, daß das Benzylamin $C_6H_5 \cdot CH_2NH_2$ dem Anilin $C_6H_5 \cdot NH_2$ bedeutend an Nährwert überlegen ist. Da wir andererseits wissen, daß die α-Stellung der $-CHNH_2-$-Gruppe notwendig ist, so stellt sich ein ungezwungener Zusammenhang mit der durch F. HOFMEISTER und E. FISCHER begründeten Anschauung heraus, wonach die Aminosäurereste aus Imidartiger Verkettung bei der Eiweißhydrolyse hervorgehen, im Schema $-NH-CH-CO-NH-CH-CO-$, so daß die Erfahrungen über pilzliche Eiweißsynthese diese Theorie in erwünschter Weise unterstützen können.

Wenn die Ansicht richtig ist, daß der Weg zur Synthese der Eiweißstoffe im Pilzorganismus über die Bildung von Aminosäuren führt, so muß eine Beziehung vermutet werden, zwischen der Eignung von differenten Stickstoffverbindungen zur Bildung von Aminosäuren und ihrem Nährwert. Solche Beziehungen haben sich in meinen Untersuchungen (l. c.) in der Tat mehrfach als wahrscheinlich erwiesen; doch läßt uns noch viel zu häufig die führende Hand der Chemie im Stiche und die Sicherheit des Versuchserfolges steht in vielfacher Abhängigkeit zu zahlreichen bekannten und unbekannten Faktoren. Wenigstens für einzelne bestimmte Fälle ist ein genetischer Zusammenhang zwischen Alkylaminen und Aminosäuren, z. B.

Methylamin $CH_3 \cdot NH_2 + CO_2 = CH_2NH_2 \cdot COOH$ Aminoessigsäure

und zwischen oxyfettsauren Ammonsalzen und Aminosäuren, z. B.

Glykolsaures Ammon $CH_2OH \cdot COONH_4 = CH_2NH_2 \cdot COOH + H_2O$

chemisch erwiesen. In der Tat sind, wie sichergestellt werden konnte, die allermeisten normal gebauten Amine [LUTZ[1]), CZAPEK] und oxyfettsauren Ammonsalze (CZAPEK l. c.) auffällig gute Stickstoffquellen. Dazu kommt noch die Überlegung, daß bei der Eiweißzersetzung durch Bakterien und durch Enzyme ein Übergang von Aminosäuren in Amine durch CO_2-Abspaltung, und von Aminosäuren zu Oxysäuren durch Ammoniakabspaltung mehrfach aufgefunden worden ist. Die Versuchung, diese Vorgänge als reversible Enzymwirkungen aufzufassen, liegt derzeit nahe, und man könnte solche Erfahrungen vielleicht als die ersten Ansätze zu einer befriedigenden Auffassung der Synthese von Aminosäuren und von Eiweißstoffen im Organismus betrachten.

Von Säureamiden ist das Acetamid von mir für Aspergillus, von anderen Forschern für den Soorpilz und für Basidiobolus als gute Stickstoffquelle befunden worden. Die anderen homologen Amide sind meist schlechte Nährstoffe. Möglicherweise ist Acetamid wegen seiner Konstitution: $CH_3-CO-NH_2$ geeignet zu Verkettungen, wie sie sich zwischen Aminosäureresten bei der Polypeptidbildung vollziehen. Die Säurenitrile, darunter auch das Phenylglykolsäurenitril im Amygdalin sind zwar teilweise brauchbar, doch nie mehr als sehr mäßige Stickstoffquellen. LUTZ[2]) berichtet über analoge Erfahrungen. Harnstoff ist für Aspergillus unter die guten N-Quellen zu rechnen, doch deuten verschiedene Angaben in der oben zitierten Literatur[3]) darauf hin, daß

1) L. LUTZ, Congrès des soc. savant., 1900. — 2) L. LUTZ, Recherch. sur la nutrition des végétaux à l'aide de substances azotées. Thèse, Paris 1898, p. 79 ff. 3) Vgl. auch die negativen Befunde von BOKORNY, Chem.-Ztg., Bd. XX, p. 69 (1896); DIAKONOW, Ber. bot. Ges., Bd. IV, p. 386 (1887).

nicht alle Pilze auf Harnstoffdarreichung in gleich guter Weise durch kräftiges Gedeihen reagieren. Möglicherweise gibt es auch hier Bedingungen, unter denen bei derselben Pilzart Harnstoff geringeren und höheren Nähreffekt zeigt. Auch Dimethylharnstoff, Biuret, Äthyl-Karbaminsäureester, Guanidin [1]) sind nach eigenen Erfahrungen gute Nährstoffe für Aspergillus. Die Ureide Hydantoin, Allantoin, Methyluracil, Parabansäure, Oxalur-, Barbitur-, Dialursäure, Alloxan, Harnsäure wirken noch besser, das Koffein hingegen nur wenig.

Ammoniaksalze hängen, wie ich für Aspergillus konstatierte, in ihrer Nährwirkung sehr ab von der elektrolytischen Dissociation und dem Nährwerte des Anions (Säurerestes). So wirken die wenig dissociierten Ammoniaksalze der Essigsäurereihe, deren Anion überdies geringe Nährwirkung besitzt, bei Aspergillus sehr schlecht. Das Gleiche gilt von jenen anorganischen Ammoniaksalzen, die sehr stark dissociiert sind, wo aber nur die NH_4-Ionen verarbeitet werden, hingegen Anionen, welche schon in großer Verdünnung schädlich wirken (Cl, in mäßigem Grade auch SO_4) unbenützt zurückbleiben [2]). Ein Parallelstück hierzu bilden die [relativ viel schwächer als Salmiak [3])] dissociierten Chlorhydrate der Alkylamine, welche aber wegen der höheren Dissociation besser sind als die Acetate der Amine. Phosphorsaures und glyzerinphosphorsaures Ammon wirken vermöge ihrer Anionen und der Dissociation gut. Auch bei den oxyfettsauren Ammonsalzen ist die höhere Dissociation ein unterstützendes Moment; oxalsaures Ammon ist für Aspergillus sehr gut geeignet. Hydroxylamin, sowie dessen Sulfosäure [SUZUKI [4])] sind unbrauchbar, desgleichen die Amidosulfonsäure [LOEW [5])].

Bezüglich der Ernährung von Pilzen mit Nitraten hob bereits LAURENT [6]) richtig hervor, daß verschiedene Untersuchungsobjekte differieren, und die einen mit Ammonsalzen besser gedeihen als mit Nitraten, während die anderen keinen Unterschied machen oder selbst Nitrate vorziehen. Aspergillus niger wächst mit KNO_3 schlechter als mit Ammonphosphat, aber besser als mit $(NH_4)_2SO_4$ (CZAPEK l. c.). Ammonnitrat wirkt besser als KNO_3, aber nicht ganz so gut wie $NH_4 \cdot H_2PO_4$. Nach BOKORNY [7]) kann auch Trinitrocellulose verwertet werden. Ich sah Aspergillus ferner auf Nitromethan schwach gedeihen. Über einige auffällige formbildende Reize, welche bei Ernährung von Aspergillus mit $NH_4 \cdot NO_3$ beobachtet wurden, hat TANRET [8]) berichtet.

Empirisch feststellen ließ sich für Aspergillus mäßig gute Stickstoffentnahme aus Methylhydrazin und Rhodannatrium [9]), eine geringe

---

1) Über Guanidin ferner J. KAWAKITA, Bull. Agricult. Coll. Tokyo, Vol. VI, p. 181 (1904). — 2) Vgl. hierzu auch C. TANRET, Bull. soc. chim. (3), Tome XVII, p. 914 (1897). Meine Auffassung wurde auch durch J. NIKITINSKY, Jahrb. wiss. Botan., Bd. XL, p. 15 (1904), bestätigt. Es scheint, als ob die Empfindlichkeit gegen die Säure-Anionen in den Keimungsstadien des Pilzes viel größer wäre als später. NIKITINSKY zeigte ferner, wie man durch Neutralisation der rückbleibenden Anionen durch Marmorzusatz das Chlorammon zu einer dem NH_4-Tartrat mindestens gleichwertigen N-Quelle machen kann. Daß man, wie NIKITINSKY, bewies, durch einen Zusatz eines anderen Ammoniaksalzes mit leicht assimilierbarem Anion (Tartrat) den Pilz vor dem Einfluß der steigenden Acidität schützen kann, ist ebenfalls chemisch verständlich. — 3) Damit erledigen sich auch die Bemerkungen O. LOEWs, Hofmeist. Beitr., Bd. IV, p. 249 (1903). — 4) S. SUZUKI, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. V, p. 491 (1903). — 5) O. LOEW, Chem. News, Vol. LXXIV, p. 277 (1896); MAENO, Chem. C., 1897, Bd. I, p. 936. — 6) S. Anm. 13, p. 100. — 7) BOKORNY, Chem.-Ztg., Bd. XX, p. 985 (1896). — 8) C. TANRET, Compt. rend., Tome CXXIII, p. 948 (1896). — 9) Hierzu auch A. FERNBACH, Compt. rend., 7. juillet 1902; J. H. KASTLE u. E. ELVOVE, Amer. Chem. Journ., Vol. XXXI,

Aufnahme aus Ferricyankali und Nitroprussidnatrium; negativ war der Erfolg bei Darreichung von Ferrocyankali, Äthaldoxim und Acetoxim. In meinen citierten Arbeiten findet man auch eingehendere Darstellung der Verarbeitung aromatischer N-Verbindungen, unter denen mehrfach hydroxylierte Derivate, wie gallussaures Ammon, durch ihren Nährwert hervorragen. Theoretisch wichtig ist die hohe Eignung der hydrierten Benzolkörper, und chinasaures Ammon allein als C- und N-Quelle dargereicht, kommt in seiner Wirkung den Zuckerarten näher als irgend eine aliphatische oder aromatische Verbindung. Daß der Pyridinring relativ leicht in manchen Fällen durch die Stoffwechseltätigkeit der Pilze gesprengt werden kann, lehren meine günstigen Resultate mit nikotinsaurem Natron bei Aspergillus. Bekannt ist auch die Ansiedlung von Pilzmycelien in Chininlösungen [1]). Zur Verarbeitung cyklischer Verbindungen durch Aspergillus hat kürzlich auch LUTZ [2]) Mitteilungen gemacht, ebenso über Verarbeitung von Alkaloiden.

Mehr als die Erfahrung, daß zur Eiweißsynthese bei den untersuchten Pilzen Gegenwart (eventuell leicht mögliche Bildung) von Aminosäuren und Zucker die günstigsten Bedingungen schaffen, ist hinsichtlich des so wichtigen Prozesses der biologischen Eiweißsynthese bei Pilzen nicht bekannt, und die weiteren Vorgänge der Proteinsynthese sind noch nicht im geringsten aufgehellt.

Wenn im Sinne des von VAN T'HOFF geäußerten Gedankens in der Trypsinwirkung ein reversibler Vorgang zu erblicken wäre, und Trypsin in konzentrierten Aminosäurelösungen Eiweiß zu bilden imstande wäre, so würde dies allerdings ein außerordentlicher Fortschritt auf diesem Gebiete sein. Doch liegen bisher keine Erfahrungen vor, auf Grund deren man sich aus empirischen Gründen für oder gegen diese Möglichkeit entscheiden könnte.

Weniger Zutrauen möchte ich den Spekulationen von O. LOEW [3]) entgegenbringen, welcher zur Eiweißbildung nur die Atomgruppen CHOH und NH_3 als notwendig ansieht, und dem Aldehydcharakter des lebenden Eiweißes sowie den durch die Aldehydgruppen bedingten Bewegungszuständen im lebenden Eiweißmolekül entscheidende Bedeutung beimißt. Jedenfalls hat sich die moderne Richtung der Eiweißchemie und Eiweißphysiologie von dem Boden dieser Hypothesen immer mehr und mehr entfernt.

§ 4.

Die bakterielle Harnstoffspaltung [Harnstoffgärung [4])].

Die aller Orten, wo harnstoffreiche tierische Stoffe abgelagert werden, vorkommende Zersetzung des Harnstoffes in kohlensaures Ammon wurde bereits von älteren Chemikern, wie VAUQUELIN [5]) und JAQUEMART [6])

---

p. 550 (1904). Die Mitteilungen von MOSTYNSKY (Koch, Jahresber. Gärungsorg., Bd. XII, p. 72 [1901]) über Verarbeitung von Senfölen durch Schimmelpilze bringt nicht die nötigen Beweise hierzu.

1) Vgl. F. HEIM, Bull. soc. myc. France, Tome IX, p. 239 (1893). — 2) LUTZ, Bot. Centr., Bd. XCIII, p. 222 (1903); Bull. soc. bot. France, Tome L, p. 118 (1904). — 3) O. LOEW, Biolog. Centr., Bd. X, p. 577 (1890). — 4) Vgl. hierzu besonders die Monographie von P. MIQUEL in Lafars Handbuch d. techn. Mykologie, Bd. III, p. 71 (1904). — 5) VAUQUELIN, Ann. chim. phys. (2), Vol. XXV, p. 423 (1824). — 6) JAQUEMART, ibid. (3), Vol. VII, p. 149 (1843).

untersucht. DUMAS[1]) zog 1830 den richtigen Vergleich dieses chemischen Vorganges, indem er sagte, Harnstoff stehe zum Ammoniumkarbonat in demselben chemischen Verhältnisse wie Oxamid zum Ammoniumoxalat. LIEBIG[2]) dachte zuerst an den fermentativen Charakter der Harnstoffgärung; doch wurde erst 1860 der biologische Charakter der natürlichen Harnstoffspaltung durch PASTEUR[3]) erkannt. In der Folge beschäftigten sich mit den Mikroben der Harnstoffgärung MUSCULUS[4]), VAN TIEGHEM[5]) MIQUEL[6]), V. JAKSCH[7]), LEUBE[8]) und BEIJERINCK[9]). MIQUEL beschrieb 17 an der Harnstoffgärung in der Natur beteiligte Formen, die er in die Gattungen Urobacillus, Urococcus, Urosarcina einreihte. BEIJERINCK erwarb sich um die Methodik der Isolierung dieser Mikroben (durch elektive Züchtung und Anhäufung) und die Kenntnis wichtiger neuer Formen jener Bakterien große Verdienste. Es ist eine biologisch überaus interessante Gruppe von Organismen, die in der Natur allenthalben verbreitet vorkommen, und bei ihrem Wachstum auf Hefewasser-Harnstoffgelatine leicht kenntlich sind, indem die einzelnen Kolonien sich von einem Hofe aus Kalk-(Karbonat und Phosphat)Niederschlägen („Aureole“ und „Iriserscheinung“) umgeben, welche schöne NEWTONsche Farbenringe zeigen. Sobald der Gehalt des Substrates an Ammoniumkarbonat ein Maximum überschritten hat, stellen die Bakterien ihr Wachstum ein; dies erfolgt relativ bald. Entfernt man das gebildete Ammon, so wird das Wachstum eventuell wieder aufgenommen.

Wie MIQUEL konstatierte, ist Pepton für die Harnstoffgärer ein viel besserer Nährstoff als Harnstoff. Wenn auch im normalen Gedeihen der Harnstoffbakterien der Harnstoff als Baustoff und N-Quelle dienen muß, so liegt ein zweites ungemein wichtiges ökologisches Moment in der Bedeutung der Harnstoffspaltung als Energiequelle. Die Harnstoffhydrolyse:

$$CO\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. + H_2O = CO_2 + 2\,NH_3 + \text{Energie}$$

liefert zwar relativ wenig Energie [102 Kalorien, gegenüber Alkoholgärung mit 429 Kal.], doch hat die Größe des Umsatzes, die sehr bedeutend ist, die geringe Ergiebigkeit des Vorganges auszugleichen. Gelöster Harnstoff leistet bei seiner Umwandlung in gelöstes Ammoniumkarbonat nach BERTHELOT und PETIT[10]) eine Wärmeentwicklung von 64—80 Kalorien, je nach der Konzentration. Nach den Erfahrungen,

---

1) J. DUMAS, ibid. (2), Vol. XLIV, p. 273 (1830). — 2) J. LIEBIG, Chem. Briefe, p. 15. — 3) PASTEUR, Compt. rend., Tome L, p. 849 (1860); PASTEUR u. JOUBERT, ibid., Tome LXXXIII, p. 5 (1876). Eine Zusammenfassung über Harnstoffgärung gab C. OPPENHEIMER, Die Fermente, II. Auflage (1903), p. 290. — 4) MUSCULUS, Compt. r., Tome LXXXII, p. 333 (1876). — 5) VAN TIEGHEM, Compt. rend., Tome LII, p. 210; Tome LVIII, p. 210 (1864). — 6) MIQUEL, Bull. soc. chim., Tome XXXI, p. 391; Tome XXXII, p. 126; Compt. rend., Tome CXI, p. 397; Annal. micrograph., Tome III (1891); Tome V, p. 162, 322 (1893); Tome VII, p. 49 (1895); Tome VIII, p. 55 (1896); Tome IX, p. 302 (1897). — 7) V. JAKSCH, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. V, p. 395. — 8) LEUBE, Virch. Arch., Bd. C, p. 540 (1885); LEUBE u. GRASER, Sitzungs-Ber. Erlangen, 1885, p. 12. Vgl. auch L. MOLL, Hofmeist. Beitr., Bd. II, p. 344 (1902). — 9) BEIJERINCK, Centr. Bakt. (II), Bd. VII, p. 33 (1901). Notizen außerdem bei A. LADUREAU, Compt. rend., Tome XCIX, p. 877 (1884); HALLÉ, Just. bot. Jahresber., 1894, Bd. I, p. 493 (Bact. coli); ZOPF, Beiträge, Heft 1 (1892) (Bact. vernicosum); LUNDSTRÖM, Kochs Jahresber., 1891, p. 260 (Staphylokokken); A. BRODMEYER, Centr. Bakt. (I), Bd. XVIII, p. 380 (1895) für Proteus vulgaris. — 10) BERTHELOT u. PETIT, Ann. chim. phys. (6), Vol. XX, p. 13 (1890).

welche bisher vorliegen, scheinen bestimmte Bakterienarten dieser eigenartigen Lebensweise besonders angepaßt zu sein. Sie sind bemerkenswerterweise alle aërob. Inwiefern Oxydationsprozesse durch Sauerstoffatmung durch die Harnstoffgärung irgendwie biologisch vertreten werden können, ist unbekannt), ebenso, ob die Harnstoffgärung für bestimmte Lebensfunktionen Energie zu liefern hat oder nicht. Überhaupt ist die Bedeutung von Kohlenhydraten für diese Organismen noch näher festzustellen.

Die Harnstoffspaltung wird von den Bakterien mit Hilfe eines Enzyms vollzogen, der Urease oder Urase, welche nach BEIJERINCKS Feststellungen wohl den „intracellularen Enzymen" zuzurechnen ist. Auf die Existenz eines Enzyms, welches Harnstoff hydrolysiert und welches von den Harnstoffgärung erregenden Bakterien produziert wird, deuteten schon Versuche von MUSCULUS hin. Später versuchten SHERIDAN LEA[1]), sowie LEUBE die Isolierung des fraglichen Enzyms, ohne es von den Bakterien abtrennen zu können. MIQUEL legte sodann in einer längeren Untersuchungsreihe dar, daß es ihm gelungen sei, die Urease durch Filtration durch CHAMBERLAND-Kerzen von den Bakterien zu trennen; diese Enzymlösung ist nach MIQUEL gegen höhere Temperaturen sowie gegen Alkoholfällung, sogar gegen Zutritt des Luftsauerstoffes sehr empfindlich. BEIJERINCK konnte die Resultate MIQUELS jedoch nicht bestätigen und er meint, MIQUEL sei durch schadhafte CHAMBERLAND-Kerzen, welche allmählich die Bakterien selbst bei der Filtration durchtreten ließen, getäuscht worden; das Enzym sei vielmehr auf diesem Wege von den Bakterien nicht abtrennbar. Damit stimmen auch die Angaben von L. MOLL. Die Existenz der Urease ist aber auch nach BEIJERINCK erwiesen, da Chloroformdampf die Bakterien bald tötet, ohne die harnstoffspaltende Wirkung des Präparates zu schädigen, und sich durch Alkoholfällung jahrelang wirksam bleibende Trockenpräparate frei von lebenden Bakterien erhalten lassen.

Erwähnt sei, daß SALKOWSKI[2]) bei der ammoniakalischen Harngärung Bildung von Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure konstatierte, deren Herkunft aber gänzlich unbestimmt ist.

Anhang: **Spaltung von Harnsäure und Hippursäure durch Bakterien.**

Die in tierischen Exkreten neben Harnstoff reichlich abgeschiedene Harnsäure wird von Mikroben im natürlichen Kreislaufe der Stoffe ebenfalls rasch zersetzt. L. und F. SESTINI[3]), welche sich zuerst bakteriologisch mit diesem Prozesse befaßten, beschrieben „Bacterium ureae" und Bact. fluorescens als an dem Vorgange beteiligt. ULPIANI und CINGOLANI[4]) haben den spezifischen Erreger der Harnsäuregärung als Bacterium acidi urici beschrieben. Sie nahmen an, daß die Endprodukte der Harnsäuregärung: CO_2, NH_3, H_2O über Harnstoff als Intermediärprodukt entstehen. In vorzeitig abgebrochenen Versuchen konnte auch in der Tat Harnstoff nachgewiesen werden. GÉRARD[5]) gelang dieser Nachweis gleichfalls, und dieser Forscher meint, daß aus

1) A. SHERIDAN LEA, Journ. of Physiol. (6), Vol. X, p. 136 (1886). — 2) E. SALKOWSKI, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XIII, p. 264. — 3) SESTINI, Landw. Versuchstat., Bd. XXXVIII, p. 157 (1890). Vgl. auch BURRI, HERFELDT u. STUTZER, Journ. f. Landw., 1894, p. 329. — 4) C. ULPIANI, Gaz. chim. ital., Vol. XXXIII (II), p. 93 (1903); M. CINGOLANI, ibid., p. 98. — 5) E. GÉRARD, Compt. rend., Tome CXXII, p. 1019; Tome CXXIII, p. 185 (1896).

Harnsäure zunächst Dialursäure und Harnstoff

```
NH—C—NH                  NH—CO
|    ||    \            /        \           NH2\
|    ||     >CO ——→ CO          >CHOH          CO
CO — C—NH /              \        /           NH2/
|    |                     NH—CO
NH— CO
```

entstehe, und die Dialursäure im weiteren Harnstoff und Tartronsäure COOH · CHOH · COOH liefere. Wahrscheinlicher wäre es, daß aus Harnsäure zuerst Harnstoff und Isodialursäure

```
NH—C·OH
|    ||
CO   C·OH
|    |
NH—CO
```

entsteht, welche mit 2 Mol. Wasser Harnstoff und Oxymalonsäure gibt.

Ob es eine enzymatische Hydrolyse der Harnsäure gibt, ist nicht weiter bekannt[1]). Auch muß noch näher untersucht werden, wie sich die spezifischen Harnstoffgärer zur Harnsäure verhalten im Vergleiche zu anderen Bakterien. Die von VAN TIEGHEM bei Harnstoff-spaltenden Bakterien beobachtete Fähigkeit, die Hippursäure des Herbivorenharns in ihre Esterkomponenten Benzoesäure und Aminoessigsäure zu spalten, dürfte nach HOPPE-SEYLER[2]) ebenso wie die Spaltung der Taurocholsäure in Cholsäure und Taurin eine enzymatische Katalyse sein. Nach YOSHIMURA[3]) erfolgt die Umwandlung der Hippursäure durch Mikroben an der Bodenoberfläche weit schneller, als im Untergrund. Über das biologische Verhältnis dieser Harnbestandteile zu den Kulturgewächsen hat THOMSON[4]) einige Mitteilungen gemacht.

§ 5.

Nitratreduktion und Nitratgärung durch Bakterien [Denitrifikation[5])].

Während für viele Bakterien Nitrate durchaus ungenügende Nahrungsbestandteile darstellen, werden die salpetersauren Salze durch zahlreiche andere Bakterienformen nicht nur als Stickstoffquelle, sondern vermöge des Sauerstoffreichtums dieser Stoffe auch als Energiequelle ausgenützt. Diese Bedeutung als Betriebsenergiequelle tritt in manchen Fällen so stark in den Vordergrund, daß relativ außerordentliche Mengen Nitrat umgesetzt werden und man wegen der unter starkem Schäumen der Nährlösung erfolgenden Stickstoffentwicklung geradezu von Nitratgärung zu sprechen pflegt. Für diese unter totaler Abgabe des Nitratstickstoffes verlaufenden Prozesse gebraucht man auch den Namen „Denitrifikation", und es empfiehlt sich, diese Benennung auf diese bestimmte Art von Nitratzersetzung anzuwenden.

Nitrate werden jedoch nicht bloß in dieser einen Art im Betriebsstoffwechsel von Bakterien umgesetzt, sondern erleiden noch andere

---

1) Doch hat neuestens H. WIENER (Centr. Physiol. 1904, p. 691 [1905]) gezeigt, daß tierischer Organbrei fermentative Harnsäurezersetzung verursacht. — 2) HOPPE-SEYLER, Pflüg. Arch., Bd. XII, p. 1. — 3) K. YOSHIMURA, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. II, p. 221 (1895); O. LOEW, ibid., p. 223. — 4) MAG. A. THOMSON, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 556. — 5) Hierzu: HJ. JENSEN, Lafars Handb. d. techn. Myk., Bd. III, p. 182 (1904).

Formen von Veränderung: Reduktion zu Nitriten und Reduktion zu Ammoniak. Diese Vorgänge würden sich eigentlich der Besprechung der Sauerstoffgewinnung aus Sauerstoffverbindungen im Plane dieser Darstellung anreihen, doch beziehen die Bakterien wahrscheinlich aus den Nitraten gleichzeitig den Stickstoff zur Formierung ihrer Körpersubstanzen, und deshalb wird es sich rechtfertigen lassen diese biologischen Prozesse, wie die im nächsten Paragraphen zu behandelnde biologische Oxydation von Ammoniak zu Salpetersäure an dieser Stelle unter den Vorgängen der Stickstoffgewinnung einer Besprechung zu unterziehen.

Reduktion von Nitraten zu Nitriten durch Bakterien beobachtete wahrscheinlich zuerst 1868 SCHOENBEIN [1]) und später wurde durch MEUSEL [2]), SPRINGER [3]), FRANKLAND [4]) und besonders GAYON und DUPETIT [5]) die Aufmerksamkeit auf diese Reduktionsvorgänge gelenkt. Bei den an keimenden Samen sich ansiedelnden Bakterien wurde die Nitratreduktion und Nitritbildung von JORISSEN [6]) und LAURENT [7]) bemerkt. Bereits FRANKLAND machte einige spezielle Bakterienformen als starke Nitritbildner namhaft; PETRI [8]) entdeckte die Nitratreduktion bei dem Vibrio der asiatischen Cholera. LAURENT [9]) fand, daß dieser Reduktionsprozeß nur bei Luftabschluß vor sich geht und bei ausgesprochenen Aëroben, wie Bac. subtilis oder mesentericus, nicht stattfindet. Über die Verbreitung der Nitritbildung machte sodann DIEUDONNÉ [10]) ausführlichere Angaben, ferner JENSEN [11]) über Nitritbildung durch Bacterium coli, typhi und Choleravibrio, sowie durch viele andere Erd- und Wasserbakterien. Über weitere Fälle von Nitritbildung berichteten GRIMBERT [12]) (Bacillus tartricus), BORDAS [13]) (Bakterien aus umgeschlagenem Wein). SEIFERT [14]) (Essigbakterien), STOKLASA [15]) (B. megatherium) u. a. MAASSEN [16]), dem wir die eingehendsten Untersuchungen über die Verbreitung der Nitritbildung aus Nitraten durch Bakterien verdanken, stellte bei 85 von 109 Arten Bildung von Nitrit aus Nitrat fest; die Nitritbildung schien öfters von Kulturbedingungen abzuhängen. Sehr kräftige Nitritbildung zeigte B. pyocyaneus. Zusatz von mehrwertigen Alkoholen, Kohlenhydraten schien allgemein die Nitritbildung zu begünstigen. GRAN [17]) endlich studierte die Nitratreduktion der Bakterien des Meerwassers, über die auch Mitteilungen von BAUR [18]) vorliegen.

Als Nitritreagentien wurden von LUNKEWICZ [19]) und DIEUDONNÉ das von I. COSVAY modifizierte GRIESSsche Reagens angewendet: 0,1 α-

1) SCHOENBEIN, Journ. prakt. Chem., Bd. CV (1868); GRIESSMAYER, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 835 (1876). — 2) E. MEUSEL, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1214 (1875); TRAUBE, l. c.; MEUSEL, Compt. rend., Tome LXXX, p. 533 (1875). — 3) A. SPRINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1228 (1883). — 4) P. J. FRANKLAND, Chem. News, Vol. LVII, p. 89 (1888). — 5) GAYON u. DUPETIT, Compt. rend., Tome XCV, p. 1365 (1882). — 6) A. JORISSEN, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, Ref. p. 78 (1885). — 7) E. LAURENT, Bull. Ac. roy. Belg., Tome X, p. 38 (1886). — 8) R. J. PETRI, Centr. Bakt., Bd. V, No. 17 (1889); No. 13, p. 457. — 9) LAURENT, Annal. Inst. Pasteur, Tome IV, p. 722 (1890). — 10) DIEUDONNÉ, Arbeit. kais. Gesundheitsamt, Bd. XI, p. 508 (1895). — 11) HJ. JENSEN, Centr. Bakt. (II), Bd. IV, p. 401 (1898). — 12) L. GRIMBERT u. L. FICQUET, Journ. pharm. chim. (6), Tome VII, No. 3 (1898). — 13) F. BORDAS, JOULIN u. DE RACZKOWSKI, Compt. rend., Tome CXXVI, p. 1050, 1443 (1898). — 14) W. SEIFERT, Kochs Jahresber., 1898, p. 160. — 15) J. STOKLASA, Centr. Bakt. (II), Bd. IV, p. 284 (1898). Für Streptothrix chromogena: BEIJERINCK, ibid., Bd. VI, p. 8 (1900). Über die Salpetersäuregärung der Melasse: LAFAR, Techn. Mykolog., p. 279 (1897). — 16) A. MAASSEN, Arbeit. kais. Gesundheitsamt, Bd. XVIII, p. 21 (1901) — 17) H. GRAN, Bergens Museums Aarbog 1901. — 18) BAUR, Wissensch. Meeresuntersuch., Bd. VI, Heft IX, Kiel 1902. — 19) LUNKEWICZ, Centr. Bakt., Bd. XVI, p. 945 (1894).

Naphthylamin, 20 H_2O, 150 vd. Essigsäure, und andererseits 0,5 Sulfanilsäure auf 150 vd. Essigsäure; die Lösungen werden vor dem Gebrauche zu gleichen Teilen gemischt. Mit salpetriger Säure gibt dieses Reagens eine sehr empfindliche tiefrote Farbenreaktion. Statt des „roten GRIESSschen Reagens“ läßt sich auch das „gelbe GRIESSsche Reagens“ [Metaphenylendiamin [1]] anwenden, oder das eine blaue Farbenreaktion gebende p-Amidobenzol-azodimethyl-anilin [MELDOLA [2]]. Sonst läßt sich noch verwenden die Gelbfärbung von Nitriten mit Ferrocyankali-Essigsäure [SCHÄFFERsche Probe [3]], Blaufärbung von Indigotin, welches mit HCl und Natriumthiosulfat entfärbt worden ist (SCHÖNBEIN), endlich die bekannte Jodkaliumstärkereaktion (in Gegenwart von H_2SO_4), wobei nur zu beachten ist, daß die Kulturflüssigkeit keine anderen leicht oxydierenden Stoffe (Ferrisalze etc.) enthält. Die „Cholerarotreaktion“ ist mit der Nitritprobe mit Indol + Säure identisch und gelingt in vielen obigen Fällen deshalb, weil Nitrit und Indol gleichzeitig in der Kulturflüssigkeit zugegen sind [4]. GEELMUYDEN [5] hat auf die GRIESSsche Probe ein kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Nitritmengen im Seewasser ausgearbeitet.

Die Beziehungen der Nitritbildung zum Sauerstoffzutritt und zur fakultativen und partiellen Anaërobie sind noch nicht aufgeklärt. GAYON und DUPETIT fanden Nitritbildung durch Anthraxbazillen und das Hühnercholerabakterium, während LAURENT bei den aëroben Formen der Subtilis-Gruppe die Nitratreduktion vermißte. Auch Einfluß von Kohlenhydratdarreichung wäre vielleicht noch zu beachten.

Reduktion von Nitraten mit Ammoniakbildung scheint nach BEIJERINCK [6] und VAN DELDEN, denen es gelang, bei Azotobakter chroococcum Ammonbildung aus Nitraten unter intermediärer Entstehung von Nitrit nachzuweisen, ein sehr selten vorkommender Vorgang bei Bakterien zu sein. MARCHAL [7] hatte für Bacillus mycoides Bildung von Nitrit und Ammoniak aus Zucker- + Salpeter-Lösung angegeben. Schon früher hatte MUNTZ [8] die Existenz solcher NH_3 bildender Mikroben im Ackerboden vermutet. Nach den Angaben von FICHTENHOLZ [9] soll Bacillus subtilis imstande sein, bei Kultur auf Nitritlösung Ammoniak zu bilden. Vielleicht wird man auch die von GERLACH und VOGEL [10] als „eiweißbildende Bakterien“ beschriebenen Formen hierher zu rechnen haben, welche aus Nitraten den Gesamt-N derselben als Eiweiß-N festhalten, wobei aber möglicherweise intermediäre Reduktion zu NH_3-Stickstoff anzunehmen ist.

Reduktion von Nitraten unter Freiwerden von Stickstoff; Nitratgärung; Denitrifikation. Daß bei der Zersetzung

---

1) Vgl. C. WURSTER, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 1909 (1889). — 2) R. MELDOLA, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 256 (1884). — 3) Hierzu v. DEVENTER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 589 (1893). — 4) Die Cholerarotreaktion (die übrigens für den Choleravibrio nicht charakteristisch ist, sondern auch bei anderen Bakterien auftritt) wurde von POEHL entdeckt, und durch SALKOWSKI, Virch. Arch., Bd. C, p. 366; BRIEGER, Deutsche med. Wochenschr., 1887, p. 303 u. 469, dem es gelang, aus dem violetten Farbstoff durch Zinkstaubreduktion Indol darzustellen, als die bekannte Nitrosoindolprobe, (NENCKI, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 727), identifiziert. Vgl. auch MAASSEN, l. c. — 5) GEELMUYDEN, Biochem. Centr., 1903, Ref. 914. Die Originalarbeit ist mir unbekannt. — 6) BEIJERINCK u. VAN DELDEN, Centr. Bakt. (II), Bd. IX, p. 41 (1902). — 7) E. MARCHAL, Centr. Bakt. (II), Bd. I, p. 758 (1895). — 8) A. MUNTZ, Compt. rend., Tome, CX, p. 1206. — 9) A. FICHTENHOLZ, Compt. rend., Tome CXXVIII, p. 442 (1899). — 10) GERLACH u. VOGEL, Centr. Bakt., Bd. VII, p. 609 (1901).

organischer Stoffe im Boden gasförmiger Stickstoff entwickelt werde, wurde schon von H. DAVY[1]) berichtet, und von anderen Forschern bestätigt. Die meisten Forscher [vgl. DIETZELL[2])] faßten dies als rein chemische Reaktion zwischen NHO_2 und Aminosäuren im Boden auf, und manche Widersprüche entstanden durch unzureichende Scheidung dieser Zersetzungsprozesse von der Eiweißfäulnis, bei der genaue Untersuchungen kein Entstehen von freiem N feststellen konnten. GAYON und DUPETIT[3]) erkannten 1882 zuerst, daß Nitrate unter Stickstoffentwicklung durch Bakterien zersetzt werden. DEHERAIN und MAQUENNE[4]) machten hierauf die wichtige Feststellung, daß die Nitratzersetzung in der Ackererde nur in sauerstofffreier Atmosphäre erfolgt und Reichtum des Bodens an organischen Stoffen eine Vorbedingung ist. Erhitzen der Erde oder Imprägnierung derselben mit Chloroform hemmt den Prozeß. Die genauen Untersuchungen von EHRENBERG[5]) stellten außer Zweifel, daß bakterielle Nitratzersetzung unter reichlicher Entbindung freien Stickstoffes existiert, konform den Ausführungen von TACKE[6]), der solche Prozesse gleichfalls feststellte.

KELLNER und YOSHII[7]), sowie TACKE heben hervor, daß diese N-Entwicklung bei der echten Eiweißfäulnis fehle. Schon 1886 waren GAYON und DUPETIT[8]) imstande, zwei anaërobe Bakterien: Bacterium denitrificans α und β aus Ackerboden zu isolieren, welche Nitrate unter Stickstoffentwicklung zersetzen. Daß reichlicher Zutritt von Sauerstoff die Denitrifikation sistiert, konnte EHRENBERG bestätigen; daß aber entgegen der Meinung DÉHÉRAINS völliger Sauerstoffabschluß zur Nitratgärung nicht nötig ist, ergaben die experimentellen Erfahrungen von TACKE. Unter den folgenden bestätigenden Arbeiten von LEONE[9]), BRÉAL[10]), IMMENDORFF[11]), GILTAY und ABERSON[12]) war besonders die Untersuchung der letzterwähnten holländischen Forscher von großer Bedeutung. GILTAY und ABERSON fanden die Mikroben von GAYON und DUPETIT ebenfalls auf und kultivierten dieselben auf einer Nährlösung von 2 g KNO_3, 1 g Asparagin, 2 g $MgSO_4$, 5 g Zitronensäure, 2 g KH_2PO_4, 0,2 g $CaCl_2$ und einigen Tropfen $FeCl_3$ auf 1 Liter Wasser. In dieser Nährlösung vermochte der Bacillus denitrificans unter Luftabschluß annähernd den gesamten Nitratstickstoff in Stickstoffgas umzusetzen.

Es zeigte sich, daß das bei Asparagindarreichung auftretende Ammoniak nicht gebildet wird, wenn man statt Asparagin Zucker dar-

---

1) H. DAVY, Elemente d. Agric.-Chem., p. 309 (1814); MULDER, Chem. d. Ackerkrume, Bd. II, p. 189. — 2) DIETZELL, Biedermann Centr. Agric.-Chem., Bd. XI, p. 417 (1882). — 3) GAYON u. DUPETIT, Compt. rend., Tome XCV, p. 644 (1882). — 4) P. DÉHÉRAIN u. MAQUENNE, Annal. agronom., 1883, p. 5. — 5) A. EHRENBERG, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XI, p. 145, 438 (1886). — 6) BR. TACKE, Chem. Centr., 1886, p. 939; Landwirtsch. Jahrb., Bd. XVI, p. 917 (1888). — 7) O. KELLNER u. YOSHII, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XI, p. 95 (1886). Vgl. auch C. OPPENHEIMER, ibid., Bd. XLI, p. 3 (1904). — 8) GAYON u. DUPETIT, Recherch. sur la réduct. nitrat., Nancy 1886. — 9) T. LEONE, Gaz. chim. ital., Vol. XX, p. 98 (1890); Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 179 (rf.) (1890). — 10) E. BRÉAL, Compt. rend., Tome CXIV, p. 681 (1892). Denitrificir. Bakterien im Stroh. 11) H. IMMENDORFF, Landw. Jahrb., Bd. XXI, p. 281 (1892); Journ. Landwirtsch., Bd. LII, p. 69 (1894). Weniger bestimmt äußerten sich FRANKLAND, Journ. chem. soc., 1888, p. 373; R. WARRINGTON, ibid., p. 727. — 12) E. GILTAY u. G. ABERSON, Arch. néerland., Vol. XXV, p. 341 (1892). Die abweichenden Ergebnisse von SCHLOESING, Ann. agron., Tome XVIII, p. 5 (1893) und JENTYS, Kochs Jahresbericht, 1893, p. 238, dürfen als widerlegt angesehen werden. Ebenso die Angabe von GIBSON (Wollnys Forsch. Agrik.-Physik, 1895, p. 106), über N-Entwicklung bei Fleischfäulnis.

reichte. GILTAY und ABERSON legten ferner dar, daß man die Nitratgärung als physiologische Reduktion und als Energiequelle aufzufassen habe. Die Arbeiten von WAGNER [1]), sowie jene von BURRI und STUTZER [2]) brachten interessante Beiträge hinsichtlich der Bedeutung der Denitrifikation für die Konservierung des Stallmistes als Dünger, und STUTZER zeigte in Gemeinschaft mit seinen Mitarbeitern, daß eine Form der von ihm isolierten Denitrifikationsmikroben in Symbiose mit Bacterium coli bei Luftzutritt Nitratgärung erregt, während eine andere nicht symbiontisch lebende Form für sich allein, aber nur bei Luftabschluß wirksam ist. STUTZER fand, daß bei der Nitratgärung namhafte Mengen freien Alkalis entstehen, was schließlich (bei etwa 1 Proz. Na_2CO_3 entsprechender Alkaleszenz) dem Prozesse eine Grenze setzt. Gegen freie Säuren sind alle Nitratgärer ebenfalls empfindlich. Mehr als 0,5—0,6 Proz. $NaNO_3$ vertragen sie nicht in der Nährlösung.

Da Bacterium coli, sowie das nach STUTZER ebenso in Symbiose mit B. denitrificans wirksame Typhusbakterium Nitritbildner sind, so lag es nahe, anzunehmen, daß die Denitrifikation von Nitraten aus zwei Teilprozessen besteht: der Reduktion von Nitrat zu Nitrit, und der Spaltung von HNO_2 in N und Sauerstoff und Wasser. Das Konsortium Coli-Denitrificans ist befähigt, den ganzen Prozeß auszuführen, Coli allein nur den ersten, das B. denitrificans I nur den zweiten Teilvorgang. Man hat somit sowohl Nitratgärer, als Nitritgärer zu unterscheiden, welche durch die beiden von STUTZER aufgefundenen Typen repräsentiert sind.

Die Zahl der Nitrate vergärenden Mikroben hat sich in der Folge vermehrt. Es gab SCHIROKIKH [3]) einen weiteren Bacillus aus Pferdekot an, AMPOLA und GARINO [4]) den Bac. denitrificans agilis von Rinderexkrementen; LEHMANN und NEUMANN, kurz darauf SEWERIN [5]) entdeckten die Nitratzersetzung durch B. pyocyaneus, dessen Denitrifikationstätigkeit durch WEISSENBERG [6]) näher untersucht wurde. KÜNNEMANN [7]) fügte diesen Arten noch B. fluorescens liquefaciens und „B. denitrificans III" aus dem Ackerboden als Denitrifikationsmikroben hinzu. MAASSEN fand bei der systematischen Untersuchung vieler Bakterien auf die Befähigung hin zu denitrifizieren nur 4 Arten unter 109, welche immer Nitrate unter N-Entwicklung zerlegten: B. fluorescens liquefaciens, B. fluorescens aus Blut, B. pyocyaneus und praepollens. Diese Formen waren unabhängig vom anderen Nährmaterial wirksam; 31 andere zerlegten Nitrate, wenn ihnen gleichzeitig Kohlenhydrate dargereicht wurden. JENSEN [8]) fügte den aus Mist und Ackererde gezüchteten Denitrifikationserregern vier weitere Arten bei; BAUR [9]) isolierte aus Ostseewasser zwei neue

1) P. WAGNER, Deutsche landw. Presse, 1895, p. 62. — 2) R. BURRI u. A. STUTZER, Centr. Bakt., Bd. XV, p. 814 (1894). Dieselben mit HERFELDT, Journ. f. Landw., 1894, p. 329; STUTZER, Deutsche landw. Presse, 1895, p. 385; BURRI u. STUTZER, Centr. Bakt. (II), Bd. I, p. 257 ff. (1895); STUTZER u. MAUL, ibid., Bd. II, p. 473 (1896). — 3) J. SCHIROKIKH, Centr. Bakt. (II), Bd. II, p. 204 (1896). — 4) G. AMPOLA u. E. GARINO, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 118; Centr. Bakt. (II), Bd. III, p. 309 (1897). — 5) SEWERIN, Centr. Bakt. (II), Bd. III, p. 510 (1897). — 6) H. WEISSENBERG, Arch. Hyg., Bd. XXX, p. 274 (1897). Die Angabe von HUGOUNENQ u. DOYON, Compt. r. soc. biol., 1897, p. 198, über Denitrifikation durch B. coli ist unzutreffend. — 7) O. KÜNNEMANN, Landw. Versuchstat., Bd. L, p. 65 (1898). Weitere fluoreszierende Nitratgärungsmikroben: H. R. CHRISTENSEN, Centr. Bakt. (II), Bd. XI, p. 190 (1904). — 8) HJ. JENSEN, Centr. Bakt. (II), Bd. IV, p. 406 (1898); Bd. III, p. 622 (1897). — 9) E. BAUR, Centr. Bakt. (II), Bd. VIII, p. 537 (1902); K. BRANDT, Beihefte bot. Centr., Bd. XVI, p. 383 (1904).

Nitratgärer: B. actinopelte, welches auf Nitrate und Nitrite wirkt, und B. lobatum, welches nur Nitrite zersetzt. Über die häufigsten Formen der denitrifizierenden Bakterien berichtete endlich ITERSON[1]). Dieser Forscher hat auch bemerkenswerte methodische Angaben über Anhäufung und Isolierung der denitrifizierenden Bakterienformen geliefert.

Nach den Erfahrungen von MAASSEN ist der Denitrifikationsprozeß bei höheren Temperaturen (30° C) am lebhaftesten. Der Einfluß des Luftzutrittes auf den Verlauf der Salpeterzersetzung ist Gegenstand vielfacher Untersuchungen gewesen. Die Autoren stimmen wohl fast sämtlich darin überein, daß der Vorgang durch reichlichen Luftzutritt verzögert zu werden pflegt, daß mäßiger Luftzutritt nicht hinderlich ist, und daß die Denitrifikation auch bei völligem Luftabschluß vor sich gehen kann. [WEISSENBERG[2]) und LEHMANN, DÉHÉRAIN[3]) JENSEN[4]), STUTZER und MAUL]; dabei ist nur von Reinkulturen die Rede, da in Mischvegetationen wie in der freien Natur aërobe nicht denitrifizierende Arten den Sauerstoffzutritt durch ihre Konkurrenz auch bei vollem Luftzutritt unterbinden können. Infolge dieses Verhaltens hat besonders JENSEN prägnant seiner Meinung dahin Ausdruck gegeben, daß die denitrifizierenden Bakterien ihren Sauerstoffbedarf allein durch Zersetzung von Nitraten decken können, und die Bakterien im Sinne von der GILTAY und ABERSON geäußerten Meinung den Salpeter als Energiequelle benützen. K. WOLF[5]) hingegen suchte die Meinung zu vertreten, daß die Reduktion zu Nitrit wohl durch die Bakterien stattfinde, die Nitritzersetzung hingegen als sekundäre durch die Reaktion mit Stoffwechselprodukten bedingte Erscheinung aufzufassen sei; diese Ansicht dürfte jedoch nicht zutreffen.

Hohes Interesse besitzt die Frage nach den organischen Nährstoffen, deren die Denitrifikationsmikroben bedürfen. Den Bedarf an solchen Stoffen zeigten bereits Versuche von STUTZER und MAUL. Auch DÉHÉRAIN fand starke Förderung des Denitrifikationsprozesses durch die Gegenwart von 0,25 Proz. Stärke. JENSEN konstatierte, daß die Nitratgärung in Bouillon + 0,3 Proz. KNO_3 viel rascher erfolgt als in der GILTAY-ABERSONschen Lösung. Zur Kohlenstoffversorgung genügt nach JENSEN auch Zitronensäure allein, nicht aber Zucker oder Stärke oder Glyzerin allein. Milchsäure und Buttersäure sind hingegen dienlich. Andererseits fand MAASSEN viele Bakterien als denitrifizierend, welche diese Tätigkeit nur bei Gegenwart von Kohlenhydrat entfalten. SALZMANN[6]) gab an, daß B. Stutzeri und Hartlebi die verschiedensten Fettsäuren der Essigsäure- und Oxalsäurereihe (Oxalsäure selbst nicht) ausnützen können, hingegen Zuckerarten nur von B. Hartlebi verbraucht werden. B. Stutzeri soll auch Mannit und Glyzerin nicht benützen können, welche B. Hartlebii ebenso wie Zuckerarten ernähren. Ein Einfluß der Gegenwart von Zucker und Kohlenhydraten auf die Intensität der Salpeterzersetzung trat ferner in den interessanten Versuchen von KRÜGER

1) G. VAN ITERSON jr., Centr. Bakt. (II), Bd. IX, p. 772 (1902); Bd. XII, p. 106 (1904). Vgl. ferner die Angaben von C. HÖFLICH, Centr. Bakt. (II), Bd. VIII, p. 245 (1902). Für B. megatherium gab STOKLASA Nitrit- und Ammonbildung an: Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 351 (1899), was anderweitig nicht bestätigt wurde. — 2) WEISSENBERG, l. c. und Centr. Bakt. (II), Bd. VIII, p. 166 (1902). — 3) P. DÉHÉRAIN, Compt. rend., Tome CXXIV, p. 269 (1897). — 4) S. Anm. 8, p. 113. — 5) K. WOLF, Hyg. Rundschau, Bd. IX, p. 538, 1169 (1899). — 6) P. SALZMANN, Centr. Bakt. (II), Bd. VIII, p. 348 (1902).

und SCHNEIDEWIND[1]) hervor. Demgegenüber stehen jedoch die Erfahrungen von JENSEN[2]), mit denen auch die letzten Äußerungen von STUTZER[3]) im wesentlichen übereinstimmen, daß in Traubenzuckerlösung Denitrifikation nur dann eintritt, wenn gleichzeitig organische Säure, Fleischextrakt, Pepton oder Bouillon dargereicht wird. In direktem Widerspruche zu den Angaben JENSENS über Nichtstattfinden von Salpetergärung bei alleiniger Darreichung von Zucker als Kohlenstoffnahrung scheinen die Angaben von AMPOLA und ULPIANI[4]) zu stehen. Die Sachlage ist dermaßen unklar, daß eine umfassende Untersuchung der Bedeutung und Notwendigkeit von Zuckerdarreichung für die denitrifizierenden Bakterien und ihre Tätigkeit an Reinkulturen und unter ausreichender Variation der Bedingungen dringend erwünscht ist. Einflüsse der organischen Nahrung sind offenbar da, und sie können mit der Temperatur, Substratkonzentration etc. in unvorhergesehener Weise, vielleicht auch bei den einzelnen Arten in differenter Weise abändern. Bis jetzt läßt sich nicht einmal die auf Grund der Versuche JENSENS naheliegende Möglichkeit, daß bei einer gewissen Zuckerkonzentration die Gärtätigkeit der Bakterien erlischt, mit einiger Sicherheit zulassen oder abweisen. Es ist natürlich auch darauf zu achten, daß man nicht durch N-Entwicklung bei Reaktionen, die im Substrate unabhängig von den Bakterien verlaufen, getäuscht wird[5]).

Die praktische Bedeutung der Denitrifikation für die Stallmistdüngung und Feldwirtschaft wird verschieden hoch eingeschätzt; PFEIFFER und LEMMERMANN[6]) haben hierüber eine ausführliche Darlegung dieser Verhältnisse geliefert, auf welche hier verwiesen werden muß. Über den Einfluß des Wassergehaltes des Bodens auf die Denitrifikation hat GIUSTINIANI[7]) Mitteilungen gemacht. Ob in biologischer Hinsicht die Anschauung von STOKLASA[8]) zutrifft, daß der bei der Denitrifikation entbundene Stickstoff die Hauptstickstoffquelle für die N-fixierenden Bodenbakterien darstellt, scheint mir zweifelhaft zu sein.

Die interessante Frage, welche Nitroverbindungen überhaupt von den Denitrifikationsmikroben angegriffen werden, haben AMPOLA und ULPIANI[9]) zu bearbeiten begonnen. Denitrifikation erfolgte bei Darreichung aller Alkali- und Erdalkalinitrate, zweifelhaft war der Erfolg bei $Al(NO_3)_3$, der Erfolg blieb aus bei den Nitraten von Fe, Mn, Th, Yt, Ag, offenbar infolge der giftigen Eigenschaften der Kationen. Denitrifiziert wurde auch der Salpetersäureäthylester $C_2H_5 \cdot NO_3$, nicht angegriffen wurde Nitromethan. Noch näher zu prüfen wäre die Bedeutung der Ionisierung und der Gegenwart von NO_3-Ionen. Die genannten Autoren fanden ferner, daß die Denitrifikationsmikroben auch imstande waren, chlorsaures Kali, arsensaures Salz, Ferricyankali

1) W. KRÜGER u. W. SCHNEIDEWIND, Landw. Jahrbücher, Bd. XXVIII, p. 217 (1899); Bd. XXIX, Heft 4—5 (1900). — 2) HJ. JENSEN, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 716 (1899); Bd. VII, p. 637 (1901). — 3) A. STUTZER, Mitteil. landw. Instit. Breslau, Heft 1 (1899); Centr. Bakt. (II), Bd. VII, p. 81, 639 (1901). — 4) G. AMPOLA u. ULPIANI, Gaz. chim. ital., Vol. XXVIII (I), p. 410; Chem. Centr., 1898, Bd. II, p. 896. — 5) Vgl. hierzu L. GRIMBERT, Compt. rend., Tome CXXVII, p. 1030 (1898). — 6) TH. PFEIFFER u. O. LEMMERMANN, Landw. Versuchstat., Bd. L, p. 115 (1898); Bd. LIV, p. 386 (1900); LEMMERMANN, Kritische Studien über Denitrifikation, Jena 1900. Über das gegenseitige Verhältnis von Denitrifikation und Nitrifikation im Ackerboden: F. LÖHNIS, Centr. Bakt. (II), Bd. XIII, p. 706 (1904). — 7) E. GIUSTINIANI, Biedermanns Centr. Agr.-Chem., Bd. XXXI, p. 1 (1902). — 8) STOKLASA, Deutsche landw. Presse, 1901, No. 79 u. 81. — 9) AMPOLA u. ULPIANI, Gaz. chim. ital., Vol. XXIX, (I), p. 49; Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 941. G. AMPOLA, Gaz. chim. it., Vol. XXXIV, (II), p. 301 (1904).

zu reduzieren; bezüglich B. HARTLEBI machte SALZMANN dieselben Erfahrungen.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß in physiologischer Hinsicht bei der Denitrifikation noch fast alle Fragen offen stehen, und es läßt sich derzeit nicht sagen, welchen Anteil an den Lebensfunktionen die Energiegewinnung auf Kosten der Nitrate besitzt. Daß es sich um eine Erscheinung handelt, welche auf Gewinnung von Betriebsenergie hinzielt, lehrt aber schon der im Vergleich zur Bakterienquantität enorm große Umsatz von Nitraten bei der Salpetergärung.

Noch unklarer liegt die gegenwärtige Kenntnis über den biochemischen Mechanismus der Denitrifikation. MARPMANN[1]) geht so weit, zu behaupten, daß es eine Salpetergärung in biologischem Sinne nicht gibt, doch dürfte an der Richtigkeit dieser Meinung zu zweifeln sein. Schon oben wurde hervorgehoben, daß es mancherlei Erfahrungen wahrscheinlich machen, daß die Salpetergärung aus zwei Teilvorgängen besteht, wovon der erste mit der weitverbreiteten Fähigkeit von Bakterien identisch ist, Nitrate zu Nitrit zu reduzieren, und der zweite gleichbedeutend ist mit einem Zerfall der Nitrite in N_2, H_2O und O_2. Allerdings würde für jene Fälle, in welchen Stickoxydul als Produkt der Denitrifikation angegeben wird [WOLLNY, TACKE[2])] noch zu entscheiden sein, ob nicht auch ein direkter Zerfall der Nitrate denkbar ist.

Für die Reduktion der Nitrate zu Nitrit haben vor kurzem Versuche von STEPANOW[3]) an tierischen Organen fermentative Wirkungen wahrscheinlich gemacht. An anderer Stelle findet sich dargelegt, daß die Nitritbildung aus Nitraten auch durch Organe höherer Pflanzen stattfindet, bei sicherem Ausschlusse von Bakterien, wie zuerst wohl LAURENT nachgewiesen hat[4]). Nitratreduzierende Enzyme dürften wahrscheinlich bei Tieren und Pflanzen verbreitet sein.

Die Entstehung des Ammoniak aus Nitraten ist wahrscheinlich ebenfalls über Nitrit als Zwischenstufe anzunehmen. Die älteren Versuche von O. LOEW[5]) über Ammoniakbildung durch Fäulnisbakterien in nitrathaltiger Peptonlösung sind nicht eindeutig genug, um Aufklärung herbeizuführen, da Ammoniakabspaltung auch aus den Aminosäuren aus Pepton stattfinden konnte; auch jene Versuche, bei denen aus KNO_3 bei Gegenwart von Alkohol und Luftabschluß (unter Bildung von Essigsäure aus dem Alkohol) NH_3 entstand, sind mehrdeutig. LOEW berichtet ferner, daß Platinmohr in Nitrat + Zuckerlösung neben Oxydation des Traubenzuckers Reduktion des Salpeters in NH_3 vermittle. Von einschlägigem Interesse sind besonders die neueren Versuche von TAFEL[6]), welche zeigten, daß die elektrolytische Reduktion der Salpetersäure bei Gegenwart von H_2SO_4 unter bestimmten Bedingungen vorwiegend Hydroxylamin oder vorwiegend Ammoniak liefern kann. Bei der gegenwärtigen Unsicherheit der Beurteilung sind jedenfalls Theorien, wie diejenige von BACH[7]), welche die Nitratreduktion durch Einwirkung

---

1) G. MARPMANN, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 351 (1899); Bd. IX, p. 848 (1902). — 2) WOLLNY, Journ. f. Landw., Bd. XXXIV, p. 213; TACKE, Landw. Jahrb., Bd. XVI, p. 917 (1888). — 3) A. STEPANOW, Arch. exp. Pathol., Bd. XLVII, p. 411 (1902). Schon früher: J. ABELOUS u. E. GÉRARD, Compt. rend., Tome CXXIX, p. 1023 (1899). — 4) LAURENT, Ann. Inst. Pasteur, Tome IV (1890). Über dieses Thema vgl. bes. NABOKICH, Beihefte bot. Centr., Bd. XIII, p. 323 (1903). — 5) O. LOEW, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 675 (1890). — 6) J. TAFEL, Zeitschr. anorgan. Chem., Bd. XXXI, p. 289 (1902). — 7) A. BACH, Compt. rend., Tome CXXII, p. 1499 (1896).

von Formaldehyd über Formamid vor sich gehen läßt, nur mit großer Vorsicht aufzunehmen.

Die Bildung von Stickstoff aus Nitrat könnte über den Reduktionsprozeß zu Nitrit hinüber mit dem bekannten Zerfall von Ammoniumnitrit in Stickstoff und Wasser: $NH_4 \cdot NO_2 = N_2 + 2\,H_2O$ verglichen werden. Diese Reaktion [1]) geht schon bei gelindem Erwärmen vor sich, kann durch Platin katalysiert werden; sie gelingt bei gleichzeitiger Anwesenheit von NH_4-Ionen und NO_2-Ionen, ferner beim Zusammentreffen von Aminosäuren mit Nitrit. WROBLEWSKI, wie BUCHNER und RAPP [2]) beobachteten auch beim Versetzen mit frischem Hefepreßsaft mit KNO_2 lebhafte Stickstoffentwicklung. Beim anaëroben Leben von Samen scheint Stickstoffentwicklung durch verwandte Ursachen bedingt vorzukommen. Ob tatsächlich ein der Ammoniumnitritspaltung analoger Vorgang vorliegt, ob hierbei ein Enzym als katalytisches Agens mitwirkt, eine „Nitrase“, sind Fragen, welche noch ihrer Beantwortung harren.

Für die Wärmetönung bei den in Rede stehenden beiden Reaktionen wurden folgende Werte gefunden [3]):

$$HNO_2\ Aqu. + O = HNO_3\ Aqu. + 184\ K.$$
$$NH_4 \cdot NO_2 \cdot Aqu. + 602\ Kal. = 2\,N + 4\,H + O_2 + Aqu.$$
beziehungsweise $HNO_2 \cdot Aqu. + 308\ Kal. = H + N + O_2 + Aqu.$

§ 6.

Nitratbildung aus Nitrit und Ammoniak (Nitrifikation) durch Bakterien.

Die oft massenhafte Entstehung von Salpeter in der Natur an Orten, woselbst organische Stoffe in größerer Menge der Zersetzung anheimfallen, wurde bereits von GLAUBER in Zusammenhang mit den Zersetzungen der Tier- und Pflanzenstoffe gebracht. Als sich die wissenschaftliche Chemie im 19. Jahrhundert mit der Salpeterbildung zu besshäftigen begann, und man auch das Auftreten und die Bildung des Salpeters im Ackerboden, dessen Abhängigkeit von klimatischen Einflüssen, die Entstehung großer Ablagerungen von Natronsalpeter, wie jene der Wüste Tarapaka in Peru [4]), in den Bereich der Untersuchungen zog, waren die Ansichten geteilt, wie die älteren Arbeiten von LONGCHAMPS. GAY LUSSAC [5]) zeigen; zumal als außerdem SCHOENBEIN [6]) durch die Einwirkung von Ozon Salpetersäurebildung aus Stickstoffgas kennen lehrte, und man so dazu kam, an eine Salpetersäureanreicherung des Bodens aus der Atmosphäre zu denken [MULDER [7])]. Späterhin beschäftigte sich BOUSSINGAULT [8]), welcher zuerst die hervorragende Eignung

1) Über diese Reaktion vgl. R. WEGSCHEIDER, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XXXVI, p. 543 (1901); V. H. VELEY, Proc. chem. soc., Tome XIX, p. 142 (1903). — 2) WROBLEWSKI, Centr. Physiol., Bd. XIII, p. 284 (1898); E. BUCHNER u. RAPP, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 1526 (1901). — 3) OSTWALD, Lehrb. d. allg. Chem., Bd. II, 1. Teil, p. 145 (2. Aufl.). — 4) Vgl. hierzu: BOUSSINGAULT, Die Landwirtschaft, 2. Aufl., Bd. II, p. 16 (1851); A. MUNTZ u. V. MARCANO, Boussingaults Agronomie, Tome VIII, p. 144, 3. Aufl. (1891). — 5) LONGCHAMP, Ann. chim. phys. (II), Tome XXXIII, p. 1 (1826); GAY LUSSAC, ibid., Tome XXXIV, p. 86 (1827); BERZELIUS, Jahresber., Bd. V, p. 96 (1826). — 6) SCHOENBEIN, Pogg. Ann., Bd. LXVII, p. 211 (1846). — 7) MULDER, Chemie der Ackerkrume, Bd. I, p. 247 (1861); Bd. II, p. 193. — 8) BOUSSINGAULT, Compt. rend., 1857, 1859; Agronomie, Tome II, p. 1, 40; Tome V, p. 311; Tome VI, p. 191; MULDER, l. c., Bd. II, p. 197.

des Salpeterstickstoffs für die höheren Pflanzen kennen gelernt hatte, sehr ausführlich mit dem Vorgange der Nitrifikation in der Ackererde. Daß der Salpeter des Bodens auf Kosten des Ammoniakstickstoffes des Bodens und des Luftsauerstoffes entsteht, hatte bereits DAVY [1]) ausgesprochen, und LIEBIG [2]) hatte die Oxydation des Ammoniak zu Salpetersäure ausführlich begründet. BOUSSINGAULT [3]) zeigte außerdem, daß der Stickstoff der Atmosphäre selbst bei lebhaftester Nitrifikation absolut unbeteiligt bleibt. Daß übrigens der in höheren Pflanzen oft so reichlich auftretende Kalisalpeter als solcher aus dem Boden von außen aufgenommen wird, und nicht in der Pflanze selbst erzeugt wird, findet sich bereits von MULDER apodiktisch ausgesprochen [4]).

Die Oxydation von Ammoniak zu Salpetersäure ist nun in der Tat durch zahlreiche Prozesse der Sauerstoffübertragung, besonders bei höherer Temperatur, möglich [5]), und es ist bemerkenswert, daß nach LOEW [6]) Platinmohr diese Reaktion katalytisch beschleunigen kann. Es ist aber wohl nicht nötig, auf diese Eventualitäten näher einzugehen, da sie für die natürliche Salpeterbildung keine direkte Bedeutung haben.

Daß die Nitrifikation im natürlichen Boden biologischer Natur ist und mit der Lebenstätigkeit von Mikroben direkt zusammenhängt, wurde 1877 von A. MÜLLER [7]), SCHLOESING und MUNTZ [8]), WARINGTON [9]), SOYKA [10]) wahrscheinlich gemacht. SCHLOESING und MUNTZ stellten die Hemmung des Vorganges durch Chloroform fest, und zeigten, daß Nitrifikation durch Schimmel- und Sproßpilze nicht hervorgerufen werden kann; sie erkannten den fördernden Einfluß höherer Temperatur und die Unentbehrlichkeit des Luftzutrittes. Organische Substanzen sollten die Kohlenstoffnahrung dieser Mikroben liefern. WARINGTON [11]), sowie BERTHELOT [12]) suchten die Bedingungen der natürlichen Nitrifikation näher zu präzisieren. MUNTZ und MARCANO [13]) untersuchten die Beteiligung von Mikroben bei der Entstehung der südamerikanischen Salpeterlager, und MUNTZ [14]) führte das Vorkommen von jodsaurem Salz in den letzteren auf mikrobische Oxydation aus Jodkali zurück.

Nach den spezifischen Erregern der Nitrifikation wurde aber von MILES [15]), MUNRO [16]), CELLI und MARINO ZUCCO [17]) vergeblich gesucht;

---

1) H. DAVY, Elem. d. Agrik.-Chem. (1814), p. 408. — 2) J. LIEBIG, Chem. i. ihr. Anw. auf Agrik., 7. Aufl., Bd. I, p. 314. — 3) BOUSSINGAULT, ref. Ber. chem. Ges., Bd. VI, p. 36 (1873). — 4) MULDER, l. c., Bd. III, p. 124. — 5) Eine Zusammenstellung bei H. PLATH, Landw. Jahrb., Bd. XVI, p. 891 (1887); W. TRAUBE u. A. BILTZ, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3130 (1904). Neuerdings hat wieder SESTINI (Landw. Versuchstat., Bd. LX, p. 103 [1904]) die natürliche Nitratbildung teilweise auf anorganische Ursachen zurückgeführt. — 6) O. LOEW, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 1443 (1890). Auch TRILLAT, Compt. rend., 1903, p. 53. — 7) AL. MÜLLER, Landw. Versuchst., Bd. VI, p. 263. — 8) TH. SCHLOESING u. A. MUNTZ, Compt. rend., Tome LXXXIV, p. 301; Tome LXXXV, p. 1018 (1877); Tome LXXXVI, p. 892 (1878); Tome LXXXIX, p. 891, 1074 (1879). — 9) R. WARINGTON, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 2241 (1877); Bd. XII, p. 1213 (1879); Ann. chim. phys., Tome XIV, p. 562 (1878). — 10) SOYKA, ref. Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 2235 (1877). Auch STORER, Just Jahresber., 1878, Bd. I, p. 499. — 11) WARINGTON, Journ. chem. Soc., 1884, p. 637; 1885, p. 758; 1886, p. 228. — 12) BERTHELOT, Compt. rend., Tome CI, p. 775 (1885); DÉHÉRAIN, Annal. agron., Tome XIII, p. 241 (1887). — 13) MUNTZ u. MARCANO, Compt. rend., Tome CI, p. 65 (1885). Ferner A. PLAGEMANN, Kochs Jahresber., 1896, p. 2. — 14) MUNTZ, Compt. r., Tome C, p. 1136 (1885). — 15) M. MILES, Chem. Centr., 1887, p. 1317; Biedermanns Cent., 1887, Bd. VIII, p. 514; MENOZZI, Just. bot. Jahresb., 1888, Bd. I, p. 234. — 16) E. A. MUNRO, Pharm. Journ. Tr., 1887, p. 578. — 17) A. CELLI u. F. MARINO ZUCCO, Chem. Centr., 1887, p. 763; Ber. chem. Ges., Bd. XIX, Ref. 818 (1886).

und FRANK[1]) ging so weit, die mikrobische Natur der Nitrifikation wieder gänzlich zu leugnen. 1887 brachten HUEPPE und HERAEUS[2]) die wichtige Erkenntnis, daß die Nitrifikationsmikroben ihre Kohlenstoff- wie Stickstoffnahrung aus kohlensaurem Ammoniak beziehen können, so daß man Bakterien mit „anorganischer Kohlenstoffnahrung" in diesen Organismen vor sich hat. Die Reinkultivierung der wirksamen Mikroben gelang jedoch erst 1890 WINOGRADSKY[3]), nachdem dieser Forscher aufgefunden hatte, daß Gelatine oder ein anderer organischer Nährboden als Substrat für diese Bakterien ungeeignet ist, daß sie aber in Nährlösungen rein anorganischer Natur mit Ammoniakzusatz (WINOGRADSKY verwendete zuerst filtriertes Züricher Seewasser unter Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$, K_2HPO_4 und basischem Magnesiumkarbonat) lebhafte Nitratbildung erzeugen. Die Nitrosomonasformen WINOGRADSKYs bestätigten demnach durch ihr Verhalten völlig die Erfahrungen von HUEPPE über die Natur des Nitrifikationsprozesses. WINOGRADSKYs großes Verdienst ist es, gezeigt zu haben, daß der Prozeß der Salpeterbildung aus Ammoniaksalzen kein einheitlicher ist, sondern bedingt wird durch ein Zusammenwirken von Mikroben, welche Ammoniak zu Nitrit oxydieren [WINOGRADSKYs Gattungen Nitrosomonas mit zwei Arten: N. europaea und javanica und Nitrosococcus (brasiliensis)] und Mikroben, welche Nitrit zu Nitrat oxydieren: Nitrobacter. Die schwierige Trennung der Nitrosobakterien und Nitrit verarbeitenden Formen gelang WINOGRADSKY zuerst mit Hilfe der von KÜHNE[4]) eingeführten Kieselsäuregallertnährböden; OMELIANSKI[5]) hat statt dieses nicht leicht zu behandelnden Materials die Nitritbildner mit Erfolg auf Magnesia-Gipsplatten und auch auf Papierscheiben zu kultivieren vermocht. Nitrobacter ist nach WINOGRADSKY sehr gut auf Nitritagar zu züchten.

Nach den Untersuchungen von WINOGRADSKY ist nicht daran zu zweifeln, daß die aufgefundenen Nitrifikationsmikroben ubiquitär in jedem Ackerboden und pflanzenbewachsenen Territorium, welches Salpeter bildet, vorkommen und wir haben, wenn es auch nicht ausgeschlossen ist, daß in Zukunft noch weitere salpeterbildende Bakterien gefunden werden, gewiß einige der wichtigsten und verbreitetsten Formen in den WINOGRADSKYschen Arten kennen gelernt. Die Versuche, noch weitere Organismen diesen Salpeterbildnern zuzugesellen, sind bisher erfolglos geblieben[6]). Wie weit die Verbreitung der Nitrosobakterien reicht, haben die interessanten Untersuchungen von MUNTZ[7]) über deren Verbreitung und deren Anteil an der Humusbildung in der Felsenregion

1) A. B. FRANK, Ber. bot. Ges., Bd. IV, p. CVIII (1886). — 2) F. HUEPPE, Tageblatt Naturforsch.-Vers. Wiesbaden, 1887; W. HERAEUS, Journ. f. Gasbeleucht. und Wasserversorgung, 1887, No. 11; Centr. Bakt., Bd. III, No. 13 (1887); Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 125. — 3) S. WINOGRADSKY, Compt. rend., Tome CX, p. 1013 (1890); Annal. Inst. Pasteur, Tome IV, p. 213, 257, 760 (1890); Tome V, p. 92, 577 (1891); Archiv. scienc. biolog., Tome I (1892), p. 87; Centr. Bakt. (II), Bd. II, p. 415 (1896). Lafars Handbuch der techn. Mykolog., Bd. III, p. 132 (1904). Über die die Nitratbildner in der Natur begleitenden Bakterienformen P. BERSTEYN, Arbeit. bakter. Inst. Karlsruhe, Bd. III, Heft 1 (1904). — 4) W. KÜHNE, Zeitschr. Biolog., Bd. XXVII, p. 172 (1891); Centr. Bakt., Bd. VIII, 410. — 5) V. OMELIANSKI, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 537 (1899); Bd. VIII, p. 785 (1902). — 6) So die Angaben von BURRI u. STUTZER, Centr. Bakt. (II), Bd. I, p. 722 (1895), Bd. II, p. 105 (1896), welche vom Verf. selbst zurückgezogen wurden (STUTZER), ibid., Bd. VII, p. 168 (1901); STUTZER u. HARTLEB, ibid., Bd. II, p. 701 (1896); Bd. III (1897). Hierher vielleicht auch die Angaben von RULLMANN, ibid., Bd. III, p. 228 (1897). — 7) MUNTZ, Compt. rend., Tome CXI, p. 1370 (1890).

des Hochgebirges gezeigt. Von den quantitativen Versuchen WINOGRADSKYS seien als Beispiele für die Intensität der Ammoniakoxydation nachstehende angeführt.

Kultur No.		oxydierte		assimilierte		$\frac{N}{C}$
Kultur No. 1	oxydierte	722,0 mg N;	assimilierte	19,7 mg C;		= 36,6
„ „ 2	„	506,1 „ „	„	15,2 „ „		= 33,3
„ „ 3	„	928,3 „ „	„	26,4 „ „		= 35,2
„ „ 4	„	815,4 „ „	„	22,4 „ „		= 36,4

Kultur No. 1 führte über:

in frischer Nährlösung	N in HNO_2	N in HNO_3
am 11. März	81,3 mg	3,2 mg
„ 1. Mai	202,7 „	3,1 „
„ 13. Juni	151,1 „	2,3 „
„ 30. Juli	278,3 „	

Wie ergiebig der natürliche Nitrifikationsprozeß sein kann, berechnete DÉHÉRAIN [1]), welcher findet, daß die bakterielle Salpeterbildung in ungedüngter Schwarzbrache in feuchten Jahren 200 kg Salpeter-N pro Hektar erzeugen kann, entsprechend einer Düngung von 1250 kg Chilisalpeter und mehr, als die anspruchsvollste Feldfrucht verlangen kann.

Die Doppelnatur des natürlichen Nitrifikationsprozesses wurde alsbald durch WARINGTON [2]), MUNTZ [3]) bestätigt, sowie durch andere Forscher. In einer Reihe von Arbeiten wurde der Einfluß verschiedener Mineralsalze [CROCHETELLE und DUMONT [4]), WITHERS und FRAPS [5])] auf die Nitrifikation studiert, wobei sich Zusatz von 2—3 Prom. K_2CO_3, auch 0,7—0,8 Proz. K_2SO_4, sowie von Calciumkarbonat als förderlich erwies. DÉHÉRAIN [6]) und SCHLOESING [7]) legten den günstigen Einfluß einer guten Durchlüftung des Bodens, und vor allem einer ausreichenden Wasserversorgung für die bakterielle Salpeterbildung dar. Den schädlichen Einfluß steigender Acidität des Substrates beleuchteten EWELL und WILEY [8]).

1) DÉHÉRAIN, Compt. rend., Tome CXXV, p. 209, 278 (1897); Annal. agron., Bd. XXI, p. 353 (1896). Über die Stickstoffverbindungen in der Ackererde ferner G. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 820 (1903). — 2) WARINGTON, Chem. News, Vol. LXI (1890); Vol. LXIII (1891); Vol. LXVIII, p. 175 (1893); Journ. chem. Soc., Vol. XLIX, p. 484 (1891). — 3) A. MUNTZ, Compt. rend., Tome CXII, p. 1142 (1891). Von gleichzeitigen bestätigenden Arbeiten ist zu nennen LEONE, Gaz. chim. ital., Vol. XX, p. 149 (1890); SCHLOESING, Compt. rend., Tome CX, p. 429 (1890); BERTHELOT, ibid., p. 588; P. u. G. FRANKLAND, Proc. Roy. Soc., Vol. XLVII, p. 296 (1890); Phil. Trans., Vol. CLXXXI, p. 107 (1891); CHUARD, Compt. rend., Tome CXIV, p. 181; HELM, Kochs Jahresber., 1894, p. 265. Zusammenfassung: WORTMANN, Landw. Jahrb., Bd. XX, p. 175 (1891); DÉHÉRAIN, Compt. rend., Tome CXVI, p. 1091 (1893); OMELIANSKI, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 473 (1900). — 4) J. CROCHETELLE u. J. DUMONT, Compt. rend., Tome CXVII, p. 670 (1893); Tome CXIX, p. 93 (1894); Tome CXVIII, p. 604 (1894); Tome CXXV, p. 469 (1897). — 5) W. A. WITHERS u. G. S. FRAPS, Journ. Americ. chem. Soc., Vol. XXIII, p. 318 (1900); Vol. XXIV, p. 528 (1901); Vol. XXIX, p. 225 (1903); FRAPS, Chem. C., 1904, Bd. II, p. 1426. Über Kalkeinfluß auch F. POLSZENIUSZ, Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., Bd. I, p. 235 (1898). Nachteilige Wirkung von CS_2: CHAUDON DE BRIAILLES, Kochs Jahresb., 1895, p. 280; PAGNOUL, Compt. rend., Tome CXX, p. 812 (1895); Ann. agr., 1895, p. 497. — 6) P. DÉHÉRAIN, Compt. rend., Tome CXVI, p. 1041, 1091 (1893); Tome CXXI, p. 30 (1895); Tome CXXV, p. 278 (1897). — 7) TH. SCHLOESING F., ibid., Tome CXXV, p. 824 (1897). Vgl. auch BUHLERT, Fühl. Landw. Ztg., 1904, Heft 1. — 8) E. EWELL u. WILEY, Chem. C., 1896, Bd. II, p. 251. Über Phosphorsäurebedarf der Nitrifikationsmikroben: G. WIMMER, Zeitschr. Hyg., Bd. XLVIII, p. 135 (1904).

MIGULA[1]) zeigte das Vorkommen von Nitrifikationsmikroben im Waldboden, für den vordem EBERMAYER[2]) das Vorhandensein von Nitraten bestritten hatte. Von erfolgreichen Isolationsversuchen der Nitrifikationsmikroben aus verschiedenen Substraten seien noch jene durch BEDDIES[3]), SCHULTZ-SCHULTZENSTEIN[4]) und FREMLIN[5]) namhaft gemacht. Die Nitrifikation im Meerwasser ist noch sehr wenig erforscht. BAUR[6]) hat aber bereits nitrifizierende Bakterien im Kieler Hafen nachgewiesen.

Zum qualitativen Nachweise der aus Ammoniak in den Kulturen gebildeten salpetrigen Säure eignet sich vor allem die ungemein empfindliche GRIESSsche Reaktion (Sulfanilsäure und Naphthylamin in saurer Lösung), eventuell die von ERDMANN[7]) angewendete Modifikation: salzsaure Sulfanilsäurelösung mit Amidonaphtholdisulfosäure. Anwendbar ist auch die PLUGGEsche Reaktion: Phenol + Quecksilbersalz in saurer Lösung[8]). Nitrite geben ferner Grünfärbung mit essigsaurer Antipyrinlösung [SCHUYTEN[9])]. Zur quantitativen Nitritbestimmung benutzt man die jodometrische Methode oder die Oxydation der HNO_2 durch Chlorsäure zu Salpetersäure[10]).

Die Nitrite lassen sich eventuell nach LACOMME und MOREL[11]) durch Zerstörung derselben beim Erwärmen mit überschüssigem Salmiak von den Nitraten trennen, welche letztere unverändert bleiben.

Zum Nachweise des Salpeters dienen die bekannten Reaktionen mit Eisenvitriol, Indigo, Brucin oder Diphenylamin, über deren Empfindlichkeitsgrenzen WAGNER[12]) Angaben gemacht hat. Verfeinerungen und Modifikationen der Brucin-H_2SO_4-Methode haben PÉCHARD[13]), sowie CAZENEUVE und DÉFOURNEL[14]) angegeben. Die Diphenylaminprobe kann hier, weil andere störende Substanzen, wie stark oxydierende Stoffe, Zucker fehlen, mit Vorteil benutzt werden[15]). Die quantitative Salpetersäurebestimmung wird vorgenommen nach der allgemein verwendbaren Methode von SCHLOESING, deren Details in den chemisch-analytischen Handbüchern zu ersehen sind[16]). BOUSSINGAULT[17]) verwendete die Indigotinreaktion zur quantitativen Salpetersäurebestimmung. Auch die Brucinreaktion läßt sich zur kolorimetrischen HNO_3-Bestimmung anwenden[18]). Bezüglich der Salpetersäurebestimmung in Ackerböden sei

1) W. MIGULA, Centr. Bakt. (II), Bd. VI, p. 365 (1900). — 2) EBERMAYER, Ber. bot. Ges., Bd. VI, p. 217 (1888). — 3) A. BEDDIES, Chem.-Ztg., 1899, p. 645; 1901, p. 523. — 4) SCHULTZ-SCHULTZENSTEIN, Centr. Bakt. (II), Bd. X, p. 216. — 5) H. S. FREMLIN, Chem. C., 1903, Bd. I, p. 1153; Proc. Roy. Soc. London, Vol. LXXI, No. 473 (1903). — 6) BAUR, Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen, Bd. VI, Heft 9, Kiel 1902. — 7) H. ERDMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 210 (1900). — 8) Hierzu PLUGGE, Chem. C., 1896, Bd. I, 1283; DÉNIGÈS, ibid., 1895, Bd. II, p. 946. — 9) M. C. SCHUYTEN, Chem.-Ztg., 1896, p. 722. Über andere Nitritreaktionen vgl. BAUDET u. JANDRIER, Chem. C., 1897, Bd. II, p. 65; E. RIEGLER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXXVI, p. 306, 377 (1897). — 10) Näheres bei B. GRÜTZNER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, p. 241 (1897). — 11) LACOMME u. A. MOREL, Biochem. Centr., 1903, Ref. 1379. — 12) A. WAGNER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XX, p. 329 (1881). — 13) P. PÉCHARD, Compt. rend., Tome XXI, p. 758 (1896). — 14) CAZENEUVE u. DÉFOURNEL, Chem. C., 1901, Bd. II, p. 231. — 15) Über die Fehlerquellen der Diphenylaminreaktion auf Nitrat: SOLTSIEN, Chem. C., 1887, p. 1572; H. KASERER, ibid., 1903, Bd. I, p. 737. — 16) Die von PFEIFFER u. THURMANN, Landw. Versuchst., Bd. XLVI, p. 1 (1895) erhobenen Einwände haben sich in der Nachprüfung von P. LIECHTI u. RITTER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XLII, p. 205 (1903) als nicht begründet erwiesen. — 17) BOUSSINGAULT, Agronomie, Tome II, p. 217; ferner TROTMAN u. PETERS, Chem. C., 1902, Bd. II, p. 155. — 18) H. NOLL, Zeitschr. angew. Chem., Bd. XIV, p. 1317 (1901).

noch auf die Mitteilungen von KUNTZE[1]) und von MONTANARI[2]) verwiesen.

Über die Erforschung der Nitrifikation waltete ein glücklicheres Geschick als bezüglich der Salpetergärung, und dank der Arbeiten von WINOGRADSKY und OMELIANSKI sind eine Reihe der wichtigsten Fragen in der Ernährungsphysiologie der Nitrifikationsmikroben als gelöst zu betrachten.

Am unklarsten ist jedoch noch die Frage, inwiefern die freie CO_2 der Atmosphäre für die Kohlenstoffversorgung der Nitrosomonaden nötig ist, und ob irgendwelche Karbonate als Kohlenstoffquelle fungieren können oder nicht. Die ersten Versuche WINOGRADSKYS zeigten nur, daß im Substrat keine andere C-Verbindung als ein Karbonat (es wurde basisches Mg-Karbonat dargereicht) vorhanden zu sein braucht, um die Mikroben zum Gedeihen zu bringen, und ließen im übrigen den Anteil der Kohlensäure der Luft oder des Wassers und den etwaigen Anteil von Karbonaten der Nährlösung unbestimmt. GODLEWSKI[3]) zeigte hierauf in einigen interessanten Versuchsreihen, daß der Nitrifikationserfolg ausbleibt, wenn man nur basisches Mg-Karbonat als CO_2-Quelle darreicht und die Bakterien von der Kohlensäure der Luft abschließt. Doch ist nach neueren Versuchen von WINOGRADSKY und OMELIANSKI[4]) die Angelegenheit noch nicht aufgeklärt, da sich die Darreichung von neutralem Alkalikarbonat (Na_2CO_3) neben freier CO_2 als unentbehrlich herausgestellt hat; dabei wirkt das Na_2CO_3 nicht durch Erzeugung alkalischer Reaktion, da es durch $NaHCO_3$ nicht ersetzt werden kann. Daß auch andere Forscher den günstigen Einfluß von Karbonaten wahrgenommen haben, wurde schon oben erwähnt. Hervorgehoben sei, daß WINOGRADSKY auch einen Zusatz von Eisensalzen als günstig für die Nitrifikation befanden.

Die Frage, ob auch organische Amine etc. von den Nitrifikationsmikroben zu Salpeter oxydiert werden können, wurde bereits durch MUNRO[5]) und von DEMOUSSY[6]) zu beantworten gesucht, und diese Forscher glaubten auch eine Nitrifikation organischer Stoffe annehmen zu dürfen. Die Nachuntersuchung von OMELIANSKI[7]) konnte jedoch bezüglich der Verarbeitung von Harnstoff, Asparagin, Ovalbumin, Methylamin und Dimethylamin nur negative Resultate erzielen, so daß sich OMELIANSKI zum Schlusse genötigt sah, daß aus organischen Stickstoffverbindungen vorher ihr N in Form von NH_3 abgespalten werden müsse, ehe die Nitrosomonaden die Nitrifikation beginnen können. OMELIANSKI[8]) erzielte ferner keine positiven Erfolge, als er prüfte, ob Nitrobacter auch imstande sei, schweflige und phosphorige Säure zu oxydieren. Es scheint demnach, als ob Nitrobacter ebenso ausschließlich auf HNO_2 oxydierend wirken könne, wie Nitrosomonas auf NH_3. Die Konzentration der dargereichten NH_3- bezw. HNO_2-Mengen darf gewisse Grenzen ohne Schädigung des Vorganges nicht überschreiten. Nach ROLANTS[9]) wird freies Ammon bis zu einem Gehalte von 0,2 g pro Liter vollständig nitrifiziert, bei mehr als 0,5 g auf 1000 Wasser war die Nitrifikation völlig

---

1) L. KUNTZE, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 1133. — 2) C. MONTANARI, ibid., 1901, Bd. II, p. 793. — 3) E. GODLEWSKI, Anzeig. Akad. Krakau, 1892, p. 408; Juni 1895; Centr. Bakter. (II), Bd. II, p. 458 (1896); Bot. Ztg., 1896, p. 177. — 4) WINOGRADSKY u. OMELIANSKI, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 334 (1899). — 5) MUNRO, Chem. Centr., 1888, Bd. II, p. 1535. — 6) DEMOUSSY, Annal. agron., Tome XXV, p. 232 (1899). — 7) OMELIANSKI, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 481 ff. (1899). — 8) OMELIANSKI, ibid., Bd. IX, p. 63 (1902). — 9) E. ROLANTS, Revue d'Hygiène, Tome XXV, p. 521 (1903).

sistiert. Ammoniumkarbonat wird sehr gut verarbeitet, sogar bis zu 2 g pro 1 Liter Nährlösung. WINOGRADSKY verabreichte den Nitrobacterkulturen 1 g $NaNO_2$ auf 1 Liter Nährlösung. BOULLANGER und MASSOL[1]) fanden Stillstand der Nitritbildung bei einer Konzentration von 30—50 g $(NH_4)_2SO_4$ im Liter andererseits aber, wenn die gebildete Magnesiumnitritmenge schon 13—15 g pro Liter erreicht hatte. Organische Ammonsalze wurden bis zu 6—10 g im Liter vertragen. Die Nitratbildung stockte, wenn die dargereichte Nitritmenge mehr als 20—25 g pro Liter betrug. Freies Ammoniak entfaltet, wie WARINGTON zuerst angegeben hat und WINOGRADSKY und OMELIANSKI bestätigt haben, eine außerordentlich stark hemmende Wirkung auf die Nitratbildner; schon 1:1 Million NH_3-Zusatz zeigt einen deutlichen Einfluß. Es sind also die Nitritverarbeiter (Nitrobacter) biologisch mit ihrem Gedeihen eng verknüpft mit der Funktion der Nitritbildner (Nitrosomonas).

Eine hemmende Wirkung der Gegenwart organischer Verbindungen auf die Tätigkeit der Nitrifikationsmikroben war bereits von FRANKLAND, MUNRO und anderen Forschern beobachtet worden, wurde aber von anderer Seite wieder in Abrede gestellt, z. B. von LEONE[2]). Eingehende Untersuchungen über dieses Thema verdanken wir aber vor allem WINOGRADSKY und OMELIANSKI, welche uns die außerordentlich interessante Tatsache kennen lehrten, daß schon relativ kleine Mengen von Glykose, Pepton, Asparagin, Harnstoff ausreichend sind, das Wachstum der Nitritmikroben und Nitratbildner zu hemmen und gänzlich zu unterdrücken. Die genannten Forscher gaben folgende Daten an:

	Nitritmikroben		Nitratmikroben	
	hemmende Dosis in Proz.	gänzlich hindernde Dosis in Proz.	hemmende Dosis in Proz.	gänzlich hindernde Dosis in Proz.
Glykose	0,025 bis 0,05	0,2	0,05	0,2 bis 0,3
Pepton	0,025	0,2	0,8	1,25
Asparagin	0,05	0,3	0,05	0,5 bis 1,0
Glyzerin	mehr als 0,2	?	0,05	mehr als 1,0
Harnstoff	mehr als 0,2	?	0,5	mehr als 1,0
Natriumacetat	0,5	mehr als 1,5	1,5	3,0
Natriumbutyrat	0,5	mehr als 1,5	0,5	1,0
Fleischbrühe	10,0	20 bis 40	10,5	60,0
Ammoniak	—	—	0,0005	0,015

Diese Beobachtungen bieten eine Fülle des wichtigsten und lehrreichsten biologischen Materials, und lehren, wie wenig absolut gültig unsere landläufigen Vorstellungen über die physiologische Wirkung verschiedener Stoffe, Nährstoffe und Gifte sind; mit Recht sagt WINOGRADSKY: „Alle diese unerwarteten Tatsachen beweisen uns von neuem, wie tiefgehende Unterschiede der physiologischen Eigenschaften in der Mikrobienwelt vorhanden sind. Sie sind es bis zu dem Grade, daß die Nahrungsbedürfnisse, oder im allgemeinen die Lebensbedingungen fast diametral entgegengesetzt sein können. Die für die eine Art besten Verhältnisse können für eine andere geradezu verderblich sein, und dieselbe Substanz kann bald das beste Nährmittel, bald ein gleichgültiger Stoff, bald endlich ein kräftiges Antiseptikum sein." Der Zucker, den

1) E. BOULLANGER u. L. MASSOL, Annal. Inst. Pasteur, Tome XVII, p. 492 (1903); Tome XVIII, p. 180 (1904). — 2) T. LEONE u. O. MAGNANINI, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, Ref. p. 674 (1891).

wir so allgemein als hervorragenden Nährstoff kennen, übertrifft in seiner schädlichen Wirkung von 2:1000 auf die Nitrosomonaden die Wirkung der Phenole, und das Ammoniak bei weitem Sublimat und die stärksten Antiseptika. Es sind eben die verschiedenen Organismen in bezug auf die nährenden und giftigen Stoffe verschieden „gestimmt", ähnlich wie hinsichtlich des Sauerstoffbedarfes die anaëroben und aëroben Wesen, und WINOGRADSKY hat der Entdeckung des Lebens ohne Sauerstoff durch PASTEUR ein würdiges Seitenstück zugesellt, das „Leben ohne Zucker".

Es liegt angesichts der weit verbreitet nachgewiesenen Beteiligung von Enzymen bei den biologischen Oxydationsprozessen nahe an Produktion von spezifisch wirkenden Oxydasen bei den Nitritbildnern und Nitratbildnern zu denken. Für die besonders energisch oxydierend wirkenden Nitrosomonaden versuchte bereits OMELIANSKI [1]) ein Ammoniak-oxydierendes Enzym nachzuweisen, hatte jedoch hierbei keinen positiven Erfolg zu verzeichnen. Ob es richtig ist, daß, wie KASTLE und ELVOVE [2]) annehmen, auch im Tierkörper Nitrite zu Nitraten oxydiert werden können, und man daher eine weitere Verbreitung der nitrifikatorischen Fähigkeiten bei Organismen annehmen darf, muß noch die Zukunft lehren.

Als Zwischenprodukte bei der Oxydation von Ammoniak zu salpetriger Säure könnte man das Diamid N_2H_4 sowie Hydroxylamin $NH_2 \cdot OH$ erwarten, eventuell auch Stickstoff, welche sich in die Reihe der Verbindungen in folgender Form einordnen lassen:

Ammoniak NH_3	oder	$N_2 \cdot (OH)_2H_8$	als Hydroxyd
Diamid N_2H_4	„	$N_2 \cdot (OH)_3H_7$	
Hydroxylamin NH_2OH	„	$N_2 \cdot (OH)_4H_6$	
Stickstoff N_2	„	$N_2 \cdot (OH)_5H_5$	
Salpetrige Säure HNO_2	„	$N_2 \cdot (OH)_8H_2$	
Salpetersäure HNO_3	„	$N_2(OH)_{10}$	

Diamid und Hydroxylamin, beide, soweit bekannt, heftig toxisch wirksam (allerdings ist ihre Wirkung auf Nitrosomonas noch nicht geprüft) könnten noch in sehr kleinen Mengen als Intermediärprodukte nachgewiesen werden; bisher ist über einschlägige Befunde nichts bekannt. Stickstoff wurde hingegen bereits durch GODLEWSKI wie durch SCHLOESING [3]) bei Nitrifikationsprozessen nachgewiesen. Doch erklärt GODLEWSKI seine Bildung durch die gleichzeitige Gegenwart von Ammoniak und salpetriger Säure. Die Hypothesen, welche man bezüglich der Entstehung der organischen Körpersubstanzen der Nitrosomonas aus Ammoniak und Kohlensäure aufgestellt hat, sind wohl sämtlich verfrüht. WINOGRADSKY dachte sich, daß aus dem kohlensauren Ammon der Nahrung zunächst Harnstoff entstehe: $(NH_4)_2CO_3 = CO\langle{}^{NH_2}_{NH_2} + 2\,H_2O$, und dieser auf noch unbekannte Art die Proteinsubstanzen liefere. O. LOEW [4]) nahm wieder an, daß die Oxydation von Ammoniak teilweise unvollständig verlaufe:

$$2\,NH_3 + 2\,O_2 = 2\,HNO_2 + 4\,H,$$

und der entstandene Wasserstoff die Kohlensäure zu Formaldehyd reduziere, welches durch Polymerisation Zucker liefert. Diese Anschauungen sind, wie derartige Hypothesen stets, sehr willkürlich gewählt.

1) W. OMELIANSKI, Centr. Bakt. (II), Bd. IX, p. 113 (1903). — 2) J. H. KASTLE u. E. ELVOVE, Americ. chem. journ., Vol. XXXI, p. 195 (1904) — 3) TH. SCHLOESING, Compt. rend., Tome CIX, p. 883 (1889). — 4) O. LOEW, Bot. Centr., Bd. XLVI, p. 223 (1891); Bakter. Centr., Bd. IX, p. 659 (1891).

§ 7.
Die Assimilation von Stickstoffgas durch Bakterien.

Die Assimilation von Stickstoffgas und damit die Ausnützung der ungeheuren Menge Stickstoff, welchen die Erdatmosphäre enthält, und welchen die terrestrischen Gewässer unter den absorbierten Gasen enthalten, ist, soweit wir wissen, auf bestimmte Formenkreise der Bakterien eingeschränkt, von denen die eine Gruppe in Symbiose mit höherstehenden Gewächsen lebt, und diesen auch den Genuß der ihnen selbst zu Gebote stehenden Stickstoffquelle vermittelt; die anderen aber im Humusboden, sowie in den Meeren und süßen Gewässern freilebend den zur Verfügung stehenden freien Stickstoff assimilieren.

Höhere Pilze sind bisher nicht mit Sicherheit als „Stickstoff fixierend“ erkannt worden. BOUSSINGAULT[1]) stellte bereits Versuche mit Penicillium an, welche keine Stickstoffgewinnung aus der Luft durch diese Pilze annehmen ließen. Hinsichtlich der Schimmelpilze sind aber positive Angaben später öfters in der Literatur aufgetaucht. So wollten SESTINI und DEL TORRE[2]) Assimilation des atmosphärischen N durch Schimmelpilze annehmen, und in neuerer Zeit sind Mitteilungen von PURIEWITSCH[3]) und von SAIDA[4]) erschienen, wonach sich eine Verwertung des gasförmigen Stickstoffes durch Penicillium, Aspergillus, Fusisporium und andere Pilzformen nachweisen lasse. Beide Arbeiten lassen abor einen überzeugenden Beweis für diese Behauptung vermissen und geben insbesondere in methodischer Hinsicht viel zu wenig eingehende Aufschlüsse, zumal es sich um N-Differenzen von wenigen Milligramm, ja Bruchteilen von solchen, handelt. Das Gleiche läßt sich auch bezüglich der Mitteilung von CH. TERNETZ[5]) über einen (vielleicht Mykorrhiza bei Vaccinium oxycoccos bildenden) Pilz aus Torfboden sagen. BREFELD[6]) hat sich der Mühe unterzogen, zu untersuchen, ob die von Ustilago durchwucherten Gramineen eine Stickstoffanreicherung aus der Atmosphäre durch Vermittlung ihres Parasiten erfahren können, da die Erfahrung lehrt, daß die verpilzten Pflanzen ein üppigeres Wachstum zeigen. Das Resultat dieser Untersuchungen war jedoch ein negatives. Ähnliches dürfte auch von dem „symbiontischen“ Pilz der Loliumfrüchte zu erwarten sein[7]).

Wenig Sicheres und allgemein Gültiges läßt sich zur Zeit bezüglich der mit Wurzeln höherer Pflanzen so häufig symbiontisch lebenden Fadenpilze, der von FRANK[8]) als Mykorrhiza bezeichneten Gebilde und ihrem Anteil an der Assimilation von freiem Stickstoff, sowie an der Stickstoffversorgung ihrer Wirtpflanzen sagen; ja, es ist sehr zweifelhaft, inwieweit alle diese Pilzwurzeln biologisch und physiologisch verwandte Vorkommnisse darstellen. FRANK[9]) unterschied die in die

---

1) BOUSSINGAULT, Agronomie etc., Tome II, p. 301. — 2) F. SESTINI u. J. DEL TORRE, Bull. soc. chim., 1875, p. 494. — 3) K. PURIEWITSCH, Ber. botan. Ges., Bd. XIII, p. 342 (1895). — 4) K. SAIDA, ibid., Bd. XIX, Gen.-Versamml.-Heft, p. 107 (1901). — 5) CH. TERNETZ, Ber. Botan. Ges., Bd. XXII, p. 267 (1904). — 6) O. BREFELD, Centr. Bakter. (II), Bd. VIII, p. 24 (1902). — 7) Vgl. hierzu jedoch die Angaben von L. HILTNER, Centr. Bakter. (II), Bd. V, p. 831 (1899). Über den Lolium-Pilz ferner E. M. FREEMAN, Phil. Trans. Roy., Ser. B., Vol. CXCVI (1903), p. 1. — 8) A. B. FRANK, Tageblatt Naturforsch.-Vers. Straßburg, 1885, p. 101; Ber. bot. Ges., Bd. III, p. 128, Gen.-Versamml.-Heft, p. 27 (1885). — 9) FRANK, Ber. bot. Ges., Bd. V, p. 395 (1887); Bd. VI, p. 248 (1888); Bd. IX, p. 244 (1891); Bd. X, p. 577 (1892); Forstwiss. Centr., 1894.

Wurzelzellen eindringenden Mykorrhizen als „endotrophe“ von den „ektotrophen“, welche nur einen dichten Mantel von Pilzfäden an der Wurzeloberfläche bilden. Die ersten Mitteilungen über Wurzelpilze gab KAMIENSKI [1]) bezüglich Monotropa Hypopitys. FRANK erkannte die weite Verbreitung solcher Gebilde, welche später durch die Untersuchungen von SCHLICHT [2]), SARAUW [3]), GROOM [4]), JANSE [5]) und STAHL [6]) noch weiter aufgehellt wurde. Über die Zugehörigkeit der Mykorrhizapilze wurden aber die verschiedensten Meinungen geäußert. FRANK dachte an einen Zusammenhang mit Tuberaceen, und späterhin wurden wohl allgemein die Mykorrhizafäden als Pilzhyphen aufgefaßt, wie denn auch MÖLLER [7]) die Mykorrhiza von Pinus als von Mucorineen abstammend ansieht. Es ist aber zum mindesten diese Ansicht nicht allgemein berechtigt. Für die Wurzelanschwellungen von Alnus ist durch die Untersuchungen von SHIBATA [8]) und HILTNER [9]) gezeigt worden, daß diese endotrophen Mykorrhizabildungen durch streptothrixartige Bakterien bedingt sind. Nun hat HILTNER und NOBBE [10]) für die Alnusarten die Assimilation von freiem N sicher bewiesen, und es ist wohl kaum zu zweifeln, daß man es hier mit Vorkommnissen zu tun hat, welche den Wurzelknöllchen der Leguminosen anzureihen sind, mit denen sie auch hier gemeinsam besprochen werden sollen. HILTNER will diese Alnusknöllchen ganz von den endotrophen Mykorrhizen getrennt wissen. Nach SHIBATA ist aber der Symbiont in den Wurzelanschwellungen der Myricaarten gleichfalls ein Spaltpilz, und zwar ein Actinomyces; über N-Fixierung durch Myrica ist noch nichts bekannt. Über den Pilz der Elaeagnuswurzeln äußert HILTNER ebenfalls die Vermutung, daß er ein streptothrixartiger Spaltpilz sei. Für die Elaeagnusarten ist durch diesen Forscher, ebenso wie für Alnus, die Fixierung von freiem N sicher erwiesen worden. Andere Mykorrhizaarten sind jedoch auch neueren Untersuchungen zufolge sicher durch Fadenpilze erzeugt. So gehören in den Wurzelanschwellungen der Podocarpusarten, über die wir Mitteilungen von O. KELLNER, TUBEUF, NOBBE und HILTNER, JANSE und SHIBATA besitzen, nach HILTNER und SHIBATA die Pilzhyphen unzweifelhaft einem höheren Pilz an, nach NOBBE vielleicht einer Peronosporacee. Für Podocarpus ist nun nach NOBBE und HILTNER Fixierung von freiem N sehr wahrscheinlich. Auch der Symbiont in den Psilotumwurzeln ist

1) FR. KAMIENSKI, Mém. soc. sc. nat. Cherbourg, Tome XXIV, p. 5 (1882); Bot. Centr., Bd. XXX, p. 2 (1887); WORONIN, Ber. bot. Ges., Bd. III, p. 205 (1885). — 2) A. SCHLICHT, Dissert. Erlangen, 1889; Ber. bot. Ges., Bd. VI, p. 269 (1888). — 3) G. SARAUW, Beihefte bot. Centr., Bd. VI, p. 24 (1896); Bot. Centr., Bd. LIII, p. 343 (1893); Rev. mycol., Tome XXV, p. 157 (1903). — 4) P. GROOM, Ann. of Bot., Vol. IX, p. 327 (1895). — 5) J. M. JANSE, Ann. Buitenzorg., Tome XIV, p. 53 (1896). — 6) E. STAHL, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXIV, p. 539 (1900); F. W. NEGER, Naturw. Zeitschr. Land- u. Forstwirtschaft, Bd. I, p. 372 (1903). — 7) A. MÖLLER, Bot. Centr., Bd. XCIII, p. 257 (1903); Zeitschr. Forst- u. Jagdwesen, Bd. XXXV, p. 257 (1903). — 8) SHIBATA, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVII, p. 643 (1902). Über andere Streptothrixbefunde an Wurzeln vgl. BEIJERINCK, Centr. Bakt. (II), Bd. VI, p. 6 (1900). — 9) HILTNER, Forstl. naturwiss. Zeitschr., 1898, p. 415; Naturwiss. Zeitschr. f. Land- u. Forstwirtschaft, Bd. I, p. 12 (1903); BJÖRKENHEIM (Zeitschr. f. Pflanzenkrankh., Bd. XIV, p. 128 [1904]) hält den Knöllchenpilz der Erle hingegen für einen Hyphomyceten. — 10) NOBBE u. HILTNER, Landw. Versuchstat., Bd. LI, p. 160 (1899). WORONIN hatte zuerst den Pilz als Plasmodiophora angesprochen: Ber. bot. Ges., Bd. III, p. 102 (1885); später schloß er sich so wie FRANK der Ansicht von BRUNCHORST, Untersuch. botan. Inst. Tübingen. Bd. II, p. 162 (1886) an, daß es sich um einen echten Fadenpilz „Frankia subtilis“ handle.

nach BERNATSKY[1]) den höheren Pilzen zuzurechnen. Stickstoffbindung ist von verschiedenen Seiten auch für andere Mykorrhizen angenommen worden, so von JANSE, während MÖLLER für die Kiefermykorrhiza diese Funktion in Abrede stellt. FRANK, SARAUW, GROOM und wohl auch TUBEUF[2]) haben wohl ebensowenig begründet eine Art Nitrifikation des Humus-N als Hauptaufgabe der ektotrophen Mykorrhizen angesehen. FRANKS Erfahrungen über das Eingehen von Waldbäumen in mykorrhizafreiem Boden sind sehr vieldeutig. Daß man die Bedeutung der Mykorrhizen noch in ganz anderer Richtung mit Erfolg suchen kann, hat in neuester Zeit besonders STAHL gezeigt, welcher in interessanter Weise auf die Möglichkeit eines Zusammenhanges der Mykorrhizabildungen mit der Wasseraufnahme und Aschenstoffgewinnung hingewiesen hat.

Hinsichtlich der endotrophen Mykorrhizen haben eine Reihe neuerer Untersuchungen ergeben, daß die Pilzhyphen wirklich in den Wirtzellen der Auflösung anheimfallen, und so die Ansicht von FRANK hierüber bestätigt [W. MAGNUS[3]), SHIBATA]. Es würden auf diese Weise die Eiweißstoffe der Pilzhyphen, welche durch ein von SHIBATA nachgewiesenes proteolytisches Enzym der Wurzelzellen gespalten werden können, dem Phanerogamenwirt zugute kommen und für den letzteren ein Stickstoffgewinn resultieren. Doch nehmen, wie erwähnt, manche Forscher, wie TUBEUF und HILTNER, an, daß bei reich entwickelter endotropher Mykorrhiza stets auch eine Luftstickstoffassimilation durch den Pilz eine Rolle spielt. Sollte sich dies bestätigen, so würden wir in dem Pilz der Podocarpus- und Cryptomeriawurzeln, vielleicht auch von Psilotum und anderen Pflanzen tatsächlich N-fixierende symbiontisch lebende höhere Pilze vor uns haben.

Im Anschlusse an diese negativen Resultate bezüglich höherer Pilze sei auch erwähnt, daß für Algen ebensowenig die Fixierung von Stickstoffgas erwiesen worden ist. Die Literatur enthält eine Reihe von Angaben, daß Algen den Luftstickstoff auszunutzen vermögen. Zuerst behauptete dies FRANK[4]) für zahlreiche Erdalgen, sodann SCHLOESING und LAURENT[5]) für Cyanophyceen, und KOCH und KOSSOWITSCH[6]). Doch wandten bereits GAUTIER und DROUIN[7]) gegen SCHLOESING ein, daß es sich um Bakterienwirkungen handle, und in der Folge haben Nachuntersuchungen, wie jene von KOSSOWITSCH[8]), MOLISCH und von KRÜGER und SCHNEIDEWIND[9]) wohl erwiesen, daß reine Chlorophyceen-

1) BERNATSKY, zit. bei Shibata, l. c. Dort auch die übrige Literatur bezüglich der Psilotummykorrhiza, welche SOLMS-LAUBACH zuerst beobachtete. — 2) v. TUBEUF, Naturwiss. Zeitschr. Land- u. Forstwirtsch., Bd. I, p. 67 (1903). Über die ebenfalls in ihrer Funktion noch unbekannte endotrophe Mykorrhiza von Molinia vgl. ibid., p. 238. — 3) W. MAGNUS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXV, p. 205 (1900). In dieser Arbeit, wie bei SHIBATA findet sich die reichhaltige Mykorrhizaliteratur vollständig angeführt. Hierzu noch: M. MARCUSE, Dissert. Jena, 1902; N. BERNARD, Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 828 (1904). Mykorrhiza bei Moosen: A. J. GARJEANNE, Beihefte botan. Centr., Bd. XV, p. 470 (1903); B. NEMEC, Ber. Bot. Ges., Bd. XVII, p. 311 (1899); Beihefte botan. Centr., Bd. XVI, p. 253 (1904); J. PEKLO, Mykorrhiza bei den Muscineen, Bull. internat. Acad. Sci. Bohême, 1903. — 4) A. B. FRANK, Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 34 (1889); Landw. Jahrb., 1888, Heft 2; Bot. Ztg., 1893, p. 146. — 5) TH. SCHLOESING F. u. LAURENT, Compt. rend., Tome CXIII, p. 776, 1059 (1891); Tome CXV, p. 732 (1892). — 6) A. KOCH u. P. KOSSOWITSCH, Bot. Ztg., 1893, Bd. II, p. 321. Vgl. auch HELLRIEGEL, Zeitschr. Rübenzuck.-Indust., 1897. — 7) A. GAUTIER u. R. DROUIN, Compt. rend., Tome CXIII, p. 820 (1891). — 8) P. KOSSOWITSCH, Bot. Ztg., 1894, Bd. I, p. 97; H. MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CIV (I), p. 793, Oktober 1895. — 9) W. KRÜGER u. W. SCHNEIDEWIND, Landw. Jahrb., Bd. XXIX, p. 771 (1900).

kulturen (Stichococcus, Chlorella, Chlorothecium) kein Stickstoffgas assimilieren und die früheren positiven Ergebnisse durch unreine, mit Bakterien vermengte, Kulturen zu erklären sind. Vor kurzem hat aber hinsichtlich der Cyanophyceen BEIJERINCK[1]) die Behauptungen von SCHLOESING und LAURENT erneuert, und jedenfalls gezeigt, daß diese Organismen (welche er deswegen zu seiner Gruppe der „Oligonitrophilen“ rechnet), die Gegenwart vieler organischer Stoffe im Gegensatze zu anderen Algen vermeiden. Einen strengen Beweis für die Meinung BEIJERINCKS, daß für die Anabaenen Nostocarten und andere Blaualgen Assimilation von Luftstickstoff anzunehmen sei, kann ich in der vorliegenden Mitteilung jedoch nicht finden, auch wenn die beigebrachten biologischen Argumente noch so beachtenswert gelten müssen. Daß unter Umständen aber N-fixierende Bakterien mit Algen in Gemeinschaft leben können, und die Algen möglicherweise von der N-Fixierung der Bakterien Vorteile ziehen, haben die interessanten Mitteilungen von BOUILHAC[2]) über die Bakteriensymbiose von Nostoc punctiforme gezeigt; andere Algen, wie Ulothrix, sind jedoch zu dieser Symbiose nicht befähigt. In neuester Zeit haben dergleichen Fälle noch erheblich an Interesse gewonnen, da man Azotobacter mehrfach in Algensymbiose gefunden hat[3]).

Es erübrigt uns, die Stickstofffixierung durch Bakterien näher zu betrachten.

A. Assimilation von Stickstoffgas durch frei lebende Bakterien.

Die ersten Beobachtungen über Stickstoffanreicherung in Bodenproben, welche frei von höheren Pflanzen sind, und keine andere Quelle zum Bezuge von Stickstoff besitzen, als die atmosphärische Luft, rühren von BERTHELOT[4]) her, welcher alsbald diesen Vorgang auf Mikroben zurückführte, da die N-Fixation im Winter nicht zu konstatieren war, und durch Erhitzen auf 100° aufgehoben werden konnte; BERTHELOT bezeichnete direkt Bakterien als die Urheber dieser Stickstoffanreicherung. Ihm folgten darin DÉHÉRAIN und MAQUENNE[5]), welche von einem „Buttersäureferment“ in der Ackerkrume berichteten und vielleicht unreine Kulturen der wirksamen Mikroben in Händen hatten, sowie GAUTIER und DROUIN[6]), während SCHLOESING[7]) die Stickstofffixierung durch unbebauten Boden überhaupt in Abrede stellte. Die Arbeiten BERTHELOTS fanden in der Folge durch PAGNOUL, TACKE, IMMENDORFF, ALPE und

---

1) BEIJERINCK, Centr. Bakt. (II), Bd. VII, p. 562 (1901). — 2) R. BOUILHAC, Compt. rend., Tome CXXIII, p. 828 (1896); BOUILHAC u. GIUSTINIANI, Compt. rend., Tome CXXXVII, p. 1274 (1904); Tome CXXXVIII, p. 293 (1904). — 3) Mit Volvox: J. REINKE, Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 481 (1903); mit Oscillarien: H. FISCHER, Centr. Bakter. (II), Bd. XII, p. 267 (1904). — 4) BERTHELOT, Compt. rend., Tome CI, p. 775 (1885); Tome CIV, p. 205, 625 (1887); Tome CVI, p. 569, 1049, 1214 (1888); Tome CVII, p. 372 (1888); Tome CVIII, p. 700 (1889); Tome CIX, p. 277, 417 (1889); Tome CXV, p. 569 (1892); Tome CXVI, p. 842 (1893); Ann. chim. phys. (6), Tome XXX, p. 419 (1893). Die N-Fixation durch den Boden wurde auch von NICOLAI (Just. Jahresber., 1883, Bd. I, p. 46) und STRECKER, Journ. Landw., Bd. XXXIV, p. 1 (1886) bestätigt, doch ohne bestimmte Angabe, daß der freie Luft N fixiert werde. — 5) DÉHÉRAIN u. MAQUENNE, Bull. soc. chim., Tome XXXIX, p. 49 (1883); DÉHÉRAIN, Compt. rend., Tome CI, p. 1273 (1885); Ann. agron., Tome XII, p. 17 (1886); Compt. rend., Tome CVIII, p. 781, 873 (1889). — 6) GAUTIER u. R. DROUIN, Compt. rend., Tome CVI, p. 754, 863, 944, 1098, 1174, 1233, 1605 (1888). — 7) TH. SCHLOESING, F., Compt. rend., Tome CVI, p. 805, 898, 982, 1123 (1888); Tome CVII, p. 290 (1888); Tome CIX, p. 210, 345 (1889); BOUSSINGAULT, Agronomie, Tome VII, p. 175.

MENOZZI[1]) Bestätigung. Die Bemühungen BERTHELOTS, die wirksamen Mikroben zu isolieren, scheiterten jedoch, und BERTHELOT kam dazu, eine ganze Reihe von Organismen, schließlich auch Schimmelpilze mit der Stickstofffixierung im Ackerboden in Verbindung zu bringen. Unter diesen Verhältnissen war es ein außerordentlicher Erfolg, als es 1893 zuerst WINOGRADSKY[2]) gelang, sein Clostridium Pasteurianum, einen großen anaëroben, dem FITZschen Bacillus butyricus ähnlichen Bacillus aus verschiedenen Bodenproben zu isolieren, welcher sicher aus einer von Ammoniak etc. sorgfältig befreiten Luft seinen Stickstoffbedarf zu schöpfen vermag und hierbei in zuckerhaltiger Nährlösung Buttersäuregärung hervorruft. In zwei Versuchen auf 4 Proz. Zucker enthaltendem Nährsubstrate, welches anfangs absolut stickstofffrei war, betrug der Stickstoffgewinn nach 20 resp. 15 Tagen 28,87 mg resp. 24,68 mg Stickstoff. WINOGRADSKY sprach die Vermutung aus, daß das Bakterium im Plasma aus freiem N und nascierendem Wasserstoff (welcher bei der Buttersäuregärung entsteht) vielleicht zunächst Ammoniak bilde. Sehr geringer Zusatz von Ammoniak oder Nitrat beschleunigte wohl die Zuckervergärung des Mikroben, vermehrte jedoch nicht den endlichen Stickstoffgewinn; organische Stickstoffverbindungen waren wirkungslos. Fügte WINOGRADSKY auf 100 g Zucker mehr als 0,6 g Ammoniak- oder Nitrat-N hinzu, so hörte die Fixierung des Luftstickstoffes gänzlich auf. Unter den von WINOGRADSKY gebotenen Kulturbedingungen fixierte das Clostridium für 1 g verabreichte Dextrose ungefähr 2,5—3 mg freien Stickstoff. Von biologischem Interesse ist, daß der (nach WINOGRADSKY augenscheinlich auf der Erde sehr weit verbreitete, doch nicht in jedem Boden vorkommende) N-fixierende Mikrobe in der Natur stets mit zwei aëroben Arten vergesellschaftet vorkommt, welche wahrscheinlich für die Herstellung der erforderlichen Sauerstoffarmut der Bodenluft dienlich sind und hierfür von ihrem Symbionten Stickstoffverbindungen zur Verfügung gestellt erhalten. Auf Gelatine wuchs das Clostridium in WINOGRADSKYS Kulturen nicht; es wurde auf Möhrenscheiben und in flach ausgebreiteter Schicht zuckerhaltiger Flüssigkeit kultiviert: 1000 Wasser, 1 K_3PO_4; 0,5 $MgSO_4$; 0,01—0,02 NaCl, $FeSO_4$, $MnSO_4$; 20—40 Dextrose und $CaCO_3$-Zufügung.

Einige Jahre später isolierten KRÜGER und SCHNEIDEWIND[3]) von den Versuchsfeldern in Halle ein N-fixierendes Bakterium, welches binnen 62 Tagen 4,6—8,5 mg Luftstickstoff in Eiweiß-N überführte, Eine genaue Beschreibung zweier weiterer Formen von N-fixierenden Mikroben lieferte hierauf BEIJERINCK[4]) in seiner interessanten Arbeit über „oligonitrophile“ Bakterien. Mit diesem Namen bezeichnete er jene Bakterien, welche in Nährsubstraten „ohne absichtlich zugefügte N-Verbindungen, aber auch ohne daß Fürsorge getroffen wird, um die letzten Spuren dieser Verbindungen zu entfernen“ leben können. Die gewöhnlichen saprophytischen Bakterienformen mit großem Bedürfnis an organischen N-Verbindungen faßt BEIJERINCK als „polynitrophile“ Arten zusammen,

---

1) PAGNOUL, Compt. rend., Tome CX, p. 910 (1890); B. TACKE, Landw. Jahrb., Bd. XVIII, p. 439 (1888); H. IMMENDORFF, ibid., Bd. XXI, p. 281 (1892); ALPE u. MENOZZI, Kochs Jahresber., 1892, p. 213. — 2) S. WINOGRADSKY, Compt. rend., Tome CXVI, p. 1385 (1893); Tome CXVIII, p. 353 (1894); Arch. scienc. biolog. Pétersbourg, Tome III, p. 297 (1895); Centr. Bakt. (II), Bd. IX, p. 43 (1902). — 3) KRÜGER u. SCHNEIDEWIND, Landw. Jahrb., Bd. XXIX, p. 801 (1900). — 4) BEIJERINCK, Centr. Bakt., Bd. VII, p. 561 (1901); Arch. Néerland. (II), Tome VIII, p. 190, 319 (1903).

und endlich die in der Mitte zwischen beiden stehenden Formen als „mesonitrophile“ Bakterien. Von N-fixierenden Formen beschrieb BEIJERINCK zwei große Diplokokken- oder kurzstäbchenförmige Bakterien, die er in die neue Gattung Azotobacter rechnet; A. chroococcum mit rundlichen, meist unbeweglichen, in älteren Stadien oft braun gefärbten Zellen und der lebhaft bewegliche A. agilis. Beide Formen müssen nach BEIJERINCK Spuren von N-Verbindungen in ihrem Substrat enthalten, wenn sie wachsen und Luft-N fixieren sollen, während in möglichst N-frei hergestellten Nährlösungen das Wachstum bald stillsteht. Als Kohlenstoffquelle verwendete BEIJERINCK Mannit, welcher der Buttersäuregärung nur sehr schwierig anheimfällt. Nach BEIJERINCK soll WINOGRADSKY übersehen haben, daß die N-fixierenden Bakterien nicht absolut anaërob leben, sondern „mikroaërophil“ sind, d. h. eine Atmosphäre von sehr niederer O-Partiärpressung bevorzugen. In einer weiteren Mitteilung von BEIJERINCK und A. VAN DELDEN [1]), welche die analytischen Belege für die N-Fixierung dieser beiden Arten bringt, wird auch bestätigt, daß die „mesonitrophilen“ Arten der Gattung Granulobacter, wozu die Autoren auch WINOGRADSKYS Clostridium Pasteurianum rechnen, freien Stickstoff zu assimilieren vermögen; doch zeigen diese Formen erst in Symbiose mit Azotobacter ihre Befähigung in maximalem Grade, wie BEIJERINCK angibt.

Bakteriensymbiosen spielen nach BEIJERINCK überhaupt bei den N-fixierenden Arten eine große Rolle. Die genannten Forscher fanden auch Gemische von Az. chroococcum mit den aëroben Aërobacter aërogenes (Bacillus lactis aërogenes) und Bacillus radiobacter stark wirksam, und nehmen an, daß die beiden aëroben Bakterien durch die Azotobactersymbiose das Vermögen der Stickstoffbindung erlangen. Mag auch nicht alles hiervon noch spruchreif erscheinen, so haben doch eine Reihe weiterer Forschungen gezeigt, daß uns BEIJERINCK mit äußerst verbreiteten und wichtigen Formen von sicher N-fixierenden Mikroben bekannt gemacht hat. Azotobacter wurde bereits von GERLACH und VOGEL [2]), von WINOGRADSKY (l. c. 1902) und FREUDENREICH [3]) an verschiedenen Orten wieder gefunden. Von großem Interesse ist endlich die Untersuchung von BENECKE und KEUTNER [4]), wonach sowohl Clostridium Pasteurianum als Azotobacter chroococcum im Schlick des Meeresgrundes und im Plankton der Ostsee sich nachweisen ließen; das Clostridium fehlte mitunter in Planktonkulturen, der Azotobacter wurde nie vermißt. Für eine damit vergesellschaftete dritte Form, ein sehr großes Clostridium, konnten BENECKE und KEUTNER bisher den Nachweis der N-Fixierung noch nicht erbringen. Azotobacter und Clostridium fehlen, wie KEUTNER fand, auch im Süßwasserplankton nicht. Wir kennen somit, da von GERLACH und VOGEL, sowie von A. KOCH [5]) die Aërobie des Azotobacter bestätigt ist, sowohl aërobe als anaërobe N-fixierende Mikroben; WINOGRADSKY hat im Gegensatze zu BEIJERINCK die streng anaërobe Lebensweise des Cl. Pasteurianum neuerdings als feststehende Tatsache

1) BEIJERINCK u. A. VAN DELDEN, Centr. Bakt., Bd. IX, p. 3 (1902). — 2) GERLACH u. VOGEL, Centr. Bakt. (II), Bd. VIII, p. 669 (1902); Bd. IX, p. 817 (1902). — 3) ED. v. FREUDENREICH, Centr. Bakt. (II), Bd. X, p. 514 (1903). — 4) W. BENECKE u. J. KEUTNER, Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 333 (1903); J. REINKE, ibid., p. 371; Bd. XXII, p. 95 (1904); J. KEUTNER, Wissensch. Meeresuntersuch., Abt. Kiel, N. F., Bd. VIII (1904). — 5) A. KOCH, Verhandl. Gesellsch. Naturf. Karlsbad, 1902, Bd. I, p. 182 (1903); Lafars Handb. d. techn. Mykolog., Bd. III, p. 1 (1904).

hervorgehoben. Sehr zweifelhaft ist, wie anschließend erwähnt sei, die Behauptung, daß der sogenannte „Alinitbacillus“, der eine dem B. megatherium ähnliche Form darstellt, Luftstickstoff fixiert, und STOKLASA und VITEK [1]), welche diese Behauptung aufgestellt haben, stehen hiermit isoliert da, indem die Nachprüfungen durch C. SCHULZE [2]), B. HEINZE [3]), TACKE [4]), MALPEAUX [5]) mit dem CARONschen [6]) Bakteriendünger in Laboratoriums- und Feldversuchen nur negative Resultate erzielen konnten. Nach JAKOBITZ [7]) soll dem Bacillus ellenbachensis wie B. megatherium wohl eine sehr geringe Fähigkeit zur Stickstoffbindung in künstlichen Kulturen zukommen, doch hält auch dieser Autor den CARONschen Bacillus für landwirtschaftlich bedeutungslos.

J. KÜHN [8]) hat auf den uamhaften Effekt der N-fixierenden Tätigkeit der Bodenmikroben an der Hand eindrucksvoller Daten aufmerksam gemacht. Eine 20 Jahre ohne N-Düngung verbliebene Versuchsparzelle hatte jährlich einen Durchschnittsertrag von 1976 kg Körner pro Hektar geliefert, und es konnte nicht nur keine Verminderung des jährlichen Ernteertrages infolge allmählichen Verbrauches des Düngerstickstoffes im Laufe der Jahre festgestellt worden, sondern eine Steigerung der Körnerproduktion von 11,6 Proz. Die jährliche Roggenernte entnahm pro Hektar dem Boden 25—30 kg Stickstoff, und diese Stickstoffmenge mußte der atmosphärischen Luft entnommen werden. Nach der Schätzung KÜHNS wurden dem Versuchsfelde jährlich 66 kg N durch die Tätigkeit der Bodenmikroben pro Hektar zugeführt. Übrigens speichert nach HENRY [9]) auch das abgefallene Laub des Waldbodens ganz beträchtliche Quantitäten Stickstoff durch die Wirkung der darin lebenden Mikroben, und der genannte Autor schätzt die durch Eichenlaub und Buchenlaub jährlich pro Hektar gespeicherte Stickstoffmenge auf 13 resp. 22 kg. Die N-fixierenden Mikroben scheinen nach den von A. KOCH [10]) angeführten Beobachtungen von BEHRENS sich schon auf den kahlen Steinen der Weinberge reichlich anzusiedeln und so die ersten Anfänge der Vegetation auf dem unbewachsenen Gestein zu vermitteln.

Die Ernährungsbedingungen für die N-fixierenden Mikroben sind nach den übereinstimmenden Berichten von WINOGRADSKY, BEIJERINCK, GERLACH und VOGEL Darreichung einer günstig wirkenden Kohlenstoffquelle, wozu Zucker (Rohr- oder Traubenzucker) bei Azotobakter auch Mannit gehören, ferner Salze der Propionsäure, Buttersäure, Milchsäure, Apfelsäure, Citronensäure; die erstgenannte Säure scheint von allen Fettsäuren am besten zu wirken, steht aber dem Zucker bedeutend an Nährwert

1) STOKLASA u. VITEK, Centr. Bakt., Bd. VIII, p. 257 (1901) halten den Bacillus Ellenbachensis für identisch mit Megatherium. Dies ist aber nach KOLKWITZ, Centr. Bakt. (II), Bd. V (1899) und S. SEWERIN, ibid., Bd. IX, p. 712 (1902) bestimmt nicht zutreffend, und der Bacillus gehört nicht in die Subtilis-, sondern in die Anthraxgruppe. Über den Alinitbacillus auch BAYER, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 366. — 2) C. SCHULZE. Landw. Jahrb., Bd. XXX, p. 319 (1901); W. KRÜGER u. W. SCHNEIDEWIND, ibid., Bd. XXVIII, p. 579 (1899). — 3) B. HEINZE, Centr. Bakt. (II), Bd. VIII, p. 391 (1902). — 4) BR. TACKE, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 555. — 5) L. MALPEAUX, Annal. agron., 1901, p. 191. Die Angaben von P. RIPPERT, Just bot. Jahresber., 1900, Bd. II, p. 248 sind nicht auf genügend kritischer Basis aufgebaut, um eine Stütze für die gegenteilige Ansicht abzugeben. — 6) E. CARON, Landw. Versuchstat., Bd. XLV, p. 401 (1895). — 7) E. JAKOBITZ, Zeitschr. Hyg., Bd. XLV, p. 97 (1903). — 8) J. KÜHN, Fühlings Landw. Ztg., 1901, p. 2; KOCH, Jahresber. Gärungsorg., Bd. XII, p. 366 (1901). Hierzu aber auch die Ausführungen von TH. PFEIFFER, Stickstoffsammelnde Bakterien, Brache und Raubbau. Berlin 1904. — 9) HENRY, zit. bei KOCH, l. c., p. 195. — 10) S. Anm. 5, p. 130.

nach. Großer Stickstoffreichtum des Substrates ist dem Mikrobenwachstum nachteilig. WINOGRADSKY verwendete für seine anaëroben Reinkulturen von Clostridium eine 2-proz. Dextroselösung mit reiner Kreide im Überschusse; an Nährsalzen waren gelöst in 1 Liter ammoniakfreien Wassers: 1 g K_3PO_4; 0,2 g $MgSO_4$; Spuren von NaCl, $FeSO_4$, $MnSO_4$. Über die näheren Details ist in der letzten Mitteilung dieses Forschers das Nötige zu ersehen. Um Azotobakter zu erhalten, werden nach VOGELS Erfahrungen am besten 20 g frische Erde in geräumigen bedeckten Schalen mit 100 ccm einer Nährlösung, bestehend aus 1000 H_2O: 2 Dextrose, 0,5 KH_2PO_4, 0,5 NaCl, 0,5 $CaCO_3$, etwas $FeSO_4$ übergossen und 2—3 Tage bei 28° stehen gelassen. Man findet sodann an der Oberfläche schwimmende Bakterienmassen, welche oft sehr reichlich Azotobakter enthalten, so daß man direkt auf Glukose-Agar (100 H_2O, 2 Agar, 0,2 Dextrose, 0,2 KH_2PO_4) ausstreichen kann. Eventuell wird mit 1 ccm der Ausgangskultur das Verfahren in etwa 50 ccm Nährlösung wiederholt. Auf den Platten sind die Azotobakterkolonien durch die bald eintretende Braunfärbung leicht zu erkennen. Sehr merkwürdig ist das Ergebnis der letzten Versuche von GERLACH und VOGEL [1]), wonach weder Kali noch Natron zum Wachstum des Azotobakter nötig sein soll; Ca und P_2O_5 jedoch ist für die Mikroben unentbehrlich. Bezüglich des Vorganges der N-Assimilation und der hierbei zuerst entstehenden Produkte ist noch nichts Sicheres bekannt. Über die Ansicht WINOGRADSKYS wurde bereits referiert. Im wesentlichen ist es ja nicht in Abrede zu stellen, daß es sich um einen Reduktionsprozeß handelt und Stickstoff: „$N_2 \cdot (OH)_5 \cdot H_5$“ zu Ammoniak: „$N_2 \cdot (OH)_2 \cdot H_8$“ reduziert wird. Doch bestehen auch andere Möglichkeiten als jene, welche WINOGRADSKY angedeutet hat, und wenn für stetige und möglichst vollständige Abfuhr der Reaktionsprodukte gesorgt wird, steht kein chemisches Bedenken der Ansicht gegenüber, daß aus N und H_2O Ammoniumnitrit gebildet wird, gemäß der Umkehrbarkeit des Prozesses $NH_4 \cdot NO_2 \rightleftarrows N_2 + 2\,H_2O$ [2]). Beweise für die Realisierung der einen oder der anderen Möglichkeit besitzen wir aber nicht. Unbegründet scheint mir die Annahme von BONNEMA [3]), daß der primäre Prozeß eine durch katalytische Wirkung des Eisenoxydhydrates im Boden bedingte Oxydation des Stickstoffes zu N_2O_3 sei, und die salpetrige Säure solle erst von den Bakterien assimiliert werden.

Von einschlägigem Interesse ist auch die Möglichkeit der Ammoniakbildung aus seinen Elementen auf elektrolytischem Wege [BAUR [4])] und die Synthese von Cyaniden aus CO, N und H oder Karbiden, welche wahrscheinlich in naher Zeit zur fabrikmäßigen Herstellung von N-Dünger für die Landwirtschaft auf Kosten des atmosphärischen N führen wird [5]).

Das Argon der Luft ist nach den Feststellungen von SCHLOESING [6]) an dem Kreislaufe der Stoffe durch die pflanzlichen Organismen in keiner Richtung beteiligt.

1) GERLACH u. J. VOGEL, Centr. Bakt. (II), Bd. X, p. 636 (1903). Vgl. ferner G. S. FRAPS, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 1427. Üb. d. Einfluß der Kalkung des Bodens: H. FISCHER, Centr. Bakt. (II) Bd. XIV, p. 33 (1905). — 2) Vgl. CZAPEK, Ergebnisse d. Physiologie, 2. Jahrg., 1903, Bd. I, p. 644. Andere Eventualitäten sind erwogen bei B. HEINZE, Centr. Bakt. (II), Bd. XII, p. 364 (1904). — 3) A. BONNEMA, Chem.-Ztg., Bd. XXVII, p. 148, 825 (1903); Centr. Bakt., Bd. X, p. 598 (1903). — 4) E. BAUR, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 2385 (1901). — 5) Hierzu: FRANK, Zeitschr. angew. Chem., Bd. XVI, p. 536 (1903); GRUSZKIEWICZ, Zeitschr. Elektrochem., 1903; WYATT, Chem. Centr., 1895, Bd. II, p. 1016; GERLACH, Centr. Bakt. (II), Bd. XII, p. 495 (1904). — 6) TH. SCHLOESING F., Compt. rend., Tome CXXV, p. 719 (1897).

B. Assimilation von Stickstoffgas durch symbiontisch lebende Bakterien[1].

Relativ sehr spät begann die uralte Erfahrung, daß manche Pflanzen, wie die Leguminosen, den Reichtum an Bodendüngerstoffen steigern (schon die antiken landwirtschaftlichen Schriftsteller berichten hiervon) in der modernen Biologie eine Rolle zu spielen. Die älteren Forscher, wie THAER, DAVY[2], BERZELIUS, bei denen sich übrigens der Verdacht auf Bindung von Luftstickstoff durch diese Pflanzen schon ausgesprochen findet, befassen sich nicht näher mit dieser Frage, ebensowenig SAUSSURE. Erst BOUSSINGAULT[3]) trat 1838 an diese Angelegenheit heran, und es ist von hohem historischen Interesse, und viel zu sehr vergessen worden, daß sich in den ersten Arbeiten dieses bedeutenden Mannes die viel später von HELLRIEGEL mühsam neugefundenen Differenzen zwischen der Stickstoffernährung der Leguminosen (Klee, Erbsen) und Getreide (Weizen, Hafer) vollständig richtig ausgesprochen finden. Es heißt daselbst: „Man findet 1., daß bei der Keimung weder Klee noch Weizen einen Gewinn oder Verlust an Stickstoff zeigen, der sich durch die Analyse nachweisen ließe; 2. daß während der Keimung diese Samen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff verlieren, und daß jedes dieser Elemente in dem Verhältnisse, in welchem diese Verluste stattfinden, in seiner Menge während der einzelnen Keimungsstadien Schwankungen zeigt; 3., daß während der Kultur von Klee in einem absolut düngerfreien Boden und unter alleinigem Einflusse der Luft und des Wassers, diese Pflanzen C, H, O und eine durch die Analyse feststellbare Menge N gewinnen; 4., daß der Weizen, genau unter denselben Bedingungen gezogen an die Luft und an das Wasser C, H, O abgibt, aber die Analyse nach Beendigung der Kultur dieser Getreidepflanze weder einen Gewinn noch einen Verlust an Stickstoff konstatieren kann.“ Und weiter: „Die Versuche zeigen, 1. daß die Erbsen, welche in einen absolut unfruchtbaren Boden gesäet und mit reinem Wasser begossen worden waren, sich vollständig entwickeln konnten und alle Phasen der Vegetation durchlaufen konnten, bis die Samen zur Vollreife gediehen. Der Stickstoff gehört zu denjenigen Elementen, welche dem Wasser oder der Atmosphäre entnommen und von der Pflanze assimiliert werden; 2. daß der Klee, welcher in einem fruchtbaren Boden sich entwickelte und in der Folge ohne Mitwirkung von toter organischer Substanz kultiviert wurde, ebenso Stickstoff fixiert hatte; 3. daß der Hafer, von einem gedüngten Boden weggenommen und unter die nämlichen Bedingungen gestellt, wie der Klee, der Luft wohl Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff entzog, ohne aber Stickstoff zu assimilieren, indem die Analyse im Gegenteil einen kleinen Verlust an diesem Stoffe erwies.“

---

1) Hierzu besonders die jüngste Monographie von L. HILTNER in Lafars Handb. d. techn. Mykolog., Bd. III, p. 24 (1904). — 2) H. DAVY, Element. Agrik.-Chem. (1814), p. 412 sagt: „Erbsen und Bohnen scheinen in allen Fällen sehr geeignet, einen Boden für Weizen zuzubereiten, und in manchen reichen Gegenden, wie in dem aufgeschwemmten Erdreiche von Parret (am Fuße der südlichen Dünen in Sussex) werden eine Reihe von Jahren hindurch abwechselnd die Felder mit ihnen bestellt. Erbsen und Bohnen enthalten eine geringe Menge einer dem Eiweißstoffe analogen Substanz; es scheint aber, daß dieser Stickstoff, welcher einen Bestandteil dieser Substanz ausmacht, von der Atmosphäre herrühre.“ — 3) BOUSSINGAULT, Compt. rend., Tome VI, p. 102 u. Tome VII, p. 889 (1838); Ann. chim. phys. (2), Tome LXVII, p. 1 u. Tome LXIX, p. 353 (1838). Auch „Die Landwirtschaft in ihr. Bezieh. z. Chem.“ Deutsch von GRAEGER, Bd. I, p. 48, 2. Aufl. (1851).

BOUSSINGAULT mißtraute jedoch mit der weiteren Vervollkommnung seiner Versuchstechnik diesen Erstlingsversuchen und ließ sie später unbeachtet, wozu auch die ungünstige Aufnahme seiner Arbeiten [1]) beigetragen haben mochte, welche gerade in die Zeit der LIEBIGschen Theorien von der Ammoniakgewinnung aus der Atmosphäre fielen. Die späteren Arbeiten von VILLE [2]), welche BOUSSINGAULT widerlegte, sprachen den Gegensatz zwischen Leguminosen und Nichtleguminosen nicht in der präzisen Art aus, in der sich BOUSSINGAULT zuerst geäußert hatte. Und als BOUSSINGAULT für Helianthus und andere Objekte durch genaue Versuche gezeigt hatte, daß sich für die Annahme einer N-Bindung durch Phanerogamen keine wissenschaftlichen Argumente beibringen lassen, wurde auch die Frage nach der Eigenart der Leguminosen bezüglich der N-Düngung nicht weiter bearbeitet; nur LAWES und GILBERT [3]) waren es, die ihre Dezennien hindurch währenden Kulturversuche zu Rothamsted fortsetzend, die Anreicherung des Ackerbodens an Stickstoff bei fortgesetzter Kultur von Leguminosen dauernd im Auge behalten hatten.

In das Jahr 1886 fällt der Abschluß der denkwürdigen Untersuchungen von HELLRIEGEL und WILFARTH über diese Frage, worüber HELLRIEGEL in diesem Jahre zuerst Bericht erstattete [4]). Die beiden Forscher stellten aufs neue die Sonderstellung der Leguminosen bezüglich ihres Verhaltens zu Stickstoffdüngung fest, zu ihren Untersuchungen wiederum veranlaßt durch die landwirtschaftlichen Erfahrungen mit Leguminosenkulturen, welche namentlich SCHULZ-LUPITZ [5]) in neuerer Zeit eingehend erörtert hatte. SCHULZ-LUPITZ hatte auch die Einteilung der Kulturgewächse in „Stickstoffzehrer“ und „Stickstoffsammler“, zu welchen letzteren er alle Leguminosen rechnete, neuerlich betont. HELLRIEGELS großes Verdienst ist es, 1. die Stickstoffanreicherung durch die Leguminosen endgültig außer Zweifel gestellt zu haben und die isolierte Stellung dieser Gruppe in diesem Verhalten nachdrücklich betont zu haben; 2, den Zusammenhang dieser stickstoffbindenden Tätigkeit mit der Ausbildung von Wurzelknöllchen dieser Gewächse erkannt zu haben, was vordem noch keinem Forscher gelungen war; 3. konnten HELLRIEGEL und WILFARTH zeigen, daß die Bildung von Wurzelknöllchen durch Darreichung von Bodenaufguß in knöllchenfreien Kulturen erzwungen werden kann, und der Bodenaufguß durch Erhitzen seine

1) Vgl. die Kritik von MEYEN in dessen „Jahresbericht“, 1838, p. 2. Auch MULDER, welcher früher (Journ. prakt. Chem., Bd. XXXII, p. 344 [1844] N-Fixierung durch die Pflanzen angenommen hatte, zog später seine Meinung zurück. — 2) VILLE, Compt. rend., Tome XXXIV, p. 104; Tome XXXVI, p. 469, 650; Tome XXXVIII, p. 705, 723; Tome XLI, p. 757 (Bericht der Kommission der Akademie zu Paris); Ann. chim. phys. (3), Tome XLIX, p. 197 (1857) — 3) J. B. LAWES u. GILBERT, Journ. chem. soc., Tome XLVII, p. 380 (1886). — 4) HELLRIEGEL, Tageblatt Naturforsch.-Vers. Berlin, 1886, p. 290; Chem. Centr., 1886, p. 871; WILFARTH, Tageblatt Naturforsch.-Vers. Wiesbaden, 1887, p. 362; H. HELLRIEGEL u. H. WILFARTH, Zeitschr. Verein f. Rübenzuckerindustrie, November 1888, Beilageheft (234 pp.); Ber. bot. Ges., Bd. VII, 1889, p. 138; WILFARTH, Verhandl. Ges. Naturforsch. Bremen, 1890, Bd. II, p. 549; HELLRIEGEL, Forsch. Agrik.-Phys., Bd. X, p. 63 (1887). — 5) SCHULZ-LUPITZ, Landw. Jahrb., 1881, H. 5—6. Die Kalidüngung auf leichtem Boden (1888); Just bot. Jahresber., 1883, Bd. I, p. 51. Auch MAERCKER, ebenda, p. 48. Aus früherer Zeit: J. H. GILBERT, Just bot. Jahresber., 1877, p. 681; E. GATELLIER, Biedermanns Centr. Agrik.-Chem., 1879, p. 305 und besonders auch W. O. ATWATER, Amer. chem. journ., Vol. VI, p. 365 (1886); Landw. Jahrb., 1885, p. 621; Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 286. Zur N-Versorgung der Leguminosen, ferner: J. LUTOSLAWSKI, Centralbl. Agrik.-Chem., Bd. XXVIII, p. 688 (1899).

Wirksamkeit verliert: somit eine Infektion durch Mikroben höchst wahrscheinlich ist. Bis zur Auffindung der Mikroben selbst war es nur ein relativ kleiner Schritt weiter; die Stickstoffaufnahme der Leguminosen aus der Luft, sowie der Weg dieser Aufnahme war durch HELLRIEGEL klar gezeigt worden.

Nach HELLRIEGEL, dessen Ergebnisse alsbald durch LAWES und GILBERT [1]) bestätigt wurden, ist das Wachstum und der Stickstoffgewinn der Gramineen streng abhängig von dem Nitratgehalte des Bodens [2]). Bodenaufgußdarreichung vermag dieses Verhältnis in keiner Weise zu ändern. Die Leguminosen sind im natürlichen Boden von einer steigenden Nitratdarreichung völlig in ihrem Gedeihen unabhängig. In sterilisiertem Boden aber stellt sich ein ähnliches Verhältnis auf Nitratdüngung hin ein, wie beim Getreide; fügt man Bodenaufguß hinzu, so wird alsbald das Verhältnis hergestellt, wie es bei Kultur in normalem Boden herrscht. Die von HELLRIEGEL erschlossene Stickstoffaufnahme der Leguminosen aus der Luft wurde bald darauf auch durch exakte analytische Untersuchungen ergänzt. SCHLOESING und LAURENT [3]) erzogen Leguminosen in sterilisiertem Sand in sterilen Glaszylindern, welche mit einer genau gemessenen Menge Sauerstoff (20—25 Proz.), Kohlensäure (6—9 Proz.) und Stickstoff (65—70 Proz.) gefüllt wurden und begossen in einer Versuchsreihe mit sterilem Wasser allein, in einer anderen mit sterilem Wasser in dem Wurzelknöllchen verrieben waren. Nach 3 Monaten wurden die Zylinder evakuiert und der Luftstickstoff bestimmt; die beiden Forscher fanden nur in der zweiten Versuchsreihe ein Minus an Luftstickstoff nach Ablauf des Versuches, und zwar in zwei Experimenten folgende Werte (Erbsenkulturen).

Zu Beginn des Versuches eingeführt:	2681,2 ccm	2483,3 ccm	Stickstoff
Nach Beendigung des Versuches wiedergefunden:	2652,1 „	2457,4 „	„
Somit ein Verlust von:	29,1 „	25,9 „	„
oder:	36,5 mg	32,5 mg	„

Diese Pflanzen hatten auch alle Knöllchen gebildet. Die mit sterilem reinen Wasser begossenen Exemplare der ersten Reihe hingegen, hatten keine Knöllchen und als N-Gewinn ergaben sich nur 0,6 mg. Diese Differenzen ließen sich im weiteren nur an Leguminosen, nicht aber bei anderen Phanerogamen feststellen, und ein N-Gewinn der letzteren auf Kosten des atmosphärischen Stickstoffgases war nie zu konstatieren. Bei dem obigen Versuche an Erbsen ergab sich schließlich folgende Stickstoffbilanz:

	I	II	III (nicht infiziert)
N in Boden und Saatgut	32,6 mg	32,5 mg	32,5 mg
N in der Erde	73,2 „	66,6 „	33,1 „
N-Gewinn der Pflanzen	40,6 „	34,1 „	0,6 „

1) LAWES u. GILBERT, Proc. Roy. Soc. London, Vol. XLVII, p. 85 (1890). Auch PROVE, Zeitschr. landw. Ver. Bayern, 1892, p. 85; 1893, p. 59 u. 101. — 2) Vgl. hierzu die schönen photographischen Abbildungen von PAUL WAGNER: Düngungsversuche mit Chilisalpeter (Darmstadt). — 3) TH. SCHLOESING u. E. LAURENT, Compt. rend., Tome CXI, p. 750 (1890); Tome CXIII, p. 776 (1891); Tome CXV, p. 881, 1017 (1892). Annal. Inst Pasteur, Tome VI, p. 65 (1892), ibid., p. 824.

Als diese grundlegenden Tatsachen bekannt waren, konzentrierte sich das Interesse auf die bereits von MALPIGHI[1]) abgebildeten, in der älteren Literatur bald als Gallenbildungen, pathologische Erscheinungen, bald als Speicherorgane bezeichneten Wurzelknöllchen der Leguminosen[2]). Für die erste Ansicht schien die Gegenwart pilzlicher Organismen darin zu sprechen (GASPARRINI und später WORONIN waren wohl die ersten, welche die in den zentralen Parenchymzellen in außerordentlich großer Masse vorfindlichen stäbchenförmigen Körperchen für Bakterien ansahen); für die andere Ansicht konnte man den durch die Analysen von TROSCHKE[3]) festgestellten hohen Gehalt an Fett und Eiweiß verwerten.

TROSCHKE fand für die Lupinenwurzelknöllchen 86,95 Proz. Wassergehalt, für die Wurzeln 76,81 Proz. Seine Analyse ergab:

in 100 Teilen Trockensubstanz	Knöllchen	Wurzeln	in 100 Teilen Reinasche	Knöllchen	Wurzeln
Reinasche	7,51	4,07	Kali	16,90	12,80
Rohfett	5,33	1,31	Natron	25,87	24,11
Rohfaser	9,43	52,95	Kalk	10,03	11,23
Gesamt-N	7,25	1,13	Magnesia	10,82	11,61
„Rohprotein“	45,31	7,16	Eisenoxyd	1,82	0,34
Eiweiß	31,59	5,02	Manganoxyd	0,69	0,68
N-freie Extraktstoffe	32,42	34,61	Phosphorsäure	16,19	8,84
			Schwefelsäure	11,74	24,27
			Kieselsäure	3,11	3,28
			Chlor	4,45	3,48

Die Annahme, daß es sich bei den Knöllchen um eine Symbiose mit eingedrungenen Organismen handelt, fand ich zuerst von SCHINDLER[4]) ausgesprochen, und es hat LUNDSTRÖM[5]) sodann die Wurzelknöllchen als „Mykodomatien“ bezeichnet; der letztgenannte Forscher verteidigte auch die Ansicht, daß die von WORONIN als Bakterien erkannten Inhaltskörperchen pilzlicher Natur seien, gegen die von BRUNCHORST[6]) und TSCHIRCH[7])

---

1) MALPIGHI, Opera omn., Londini 1686, Tom. I. De seminum vegetatione, p. 4, 7. De gallis, p. 33; Abbildungen (Faba), Tab. II, IV. — 2) Vgl. CANDOLLE, Prodromus, Tome II, p. 312 (1825); TREVIRANUS, Bot. Ztg., 1853, p. 393; CLOS, Ann. sc. nat. (3), Bd. XII, p. 18 (1849); Bd. XVIII, p. 354 (1852); GASPARRINI, Osservazioni sulla strutt. dei tuberc. di al. piante Legum.; LACHMANN, Zeitschr. Lehranstalt Poppelsdorf, 1856, p. 37; WORONIN, Mém. Acad. sc. Pétersbourg, Tome X (1866), No. 6; Ann. sc. nat. (5), Tome VII, p. 84; ERIKSSON, Studier öfver Legum. rotknölar Lund, 1874; CORNU, Compt rend., Tome LXXXI, p. 955 (1875); Just Jahresber., 1878, Bd. I, p. 162; TH. DYER, Just Jahresber., 1876, Bd. II, p. 1273; WARMING (für Elaeagnus), ibid., 1876, Bd. I, p. 439; L. KNY, Sitz.-Ber. bot. Ver. Brandenburg, 1878, p. 55; Bot. Zeitg., 1879, p. 537; A. B. FRANK, Bot. Zeitg., 1879, p. 377; PRILLIEUX, Bull. soc. bot., 1879 (2), Tome I, p. 98. — 3) TROSCHKE, Just bot. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 61. Vgl. auch BRÉAL, Compt. rend., Tome CVII, p. 397 (1888); auch VRIES, Landw. Jahrb., 1877, p. 233, sah die Knöllchen als normale Bildungen an. — 4) FR. SCHINDLER, Bot. Centr., Bd. XVIII, p. 84 (1884). — 5) A. N. LUNDSTRÖM, Bot. Centr., Bd. XXVIII, p. 283 (1886); Bd. XXXII, p. 159, 185 (1888). Vgl. auch M. WARD, Phil. Trans. Roy. Soc., Vol. CLXXVIII. p. 173 (1886). — 6) J. BRUNCHORST, Ber. bot. Ges., Bd. III, p. 241 (1885). Untersuch. bot. Inst. Tübingen, Bd. II, p. 151 (1886); Bot. Centr., Bd. XXIV, p. 222 (1885). — 7) A. TSCHIRCH, Ber. bot. Ges., Bd. V, p. 58 (1887). Auch MATTIROLO u. BUSCAGLIONI, Malpighia, Bd. I, p. 536, 464 (1887). Für Alnus und Elaeagnus, FRANK, Ber. bot. Ges., Bd. V, p. 50 (1887). Der von FRANK, Ber. bot. Ges., Bd. X, p. 170 (1892) behauptete „Dimorphismus“ der Wurzelknöllchen existiert nicht, wie MÖLLER, ibid., p. 568 gezeigt hat, sondern betrifft nur Altersdifferenzen.

geäußerte Meinung, daß die „Bakteroiden“, wie BRUNCHORST jene Inhaltskörperchen nannte, normale Gebilde des Zellplasmas darstellen.

Wurzelknöllchen und ähnliche Gebilde wurden im Laufe der Zeit außerhalb der Familie der Leguminosen, wo sie allgemein verbreitet als Ordnungscharakter vorkommen, noch vielfach gefunden: bei den Elaeagnaceen durch WARMING[1]), bei den Alnusarten [WORONIN[1]) MÖLLER[2])], Cycadeen und Coniferen: Podocarpus und Cryptomeria [VAN TIEGHEM[3]), BALDINI[4])], Rhinantaceen: Melampyrum, Rhinanthus [KOCH, SPERLICH[5])], Datisca cannabina [TROTTER[6])], Isopyrum biternatum [MAC DOUGAL[7])], Myricaarten [BRUNCHORST[8])], Ceanothus[9])]. Es wurde schon oben hervorgehoben, daß die Grenze dieser Knöllchenbildungen gegen die sog. Mykorrhizen keine scharfe ist, und soweit man weiß, kommen als Bakterienknöllchen außer denjenigen der Leguminosen noch diejenigen von Alnus, Elaeagnus und Podocarpus in Betracht. Daß gerade die letztgenannten Pflanzengattungen höchstwahrscheinlich ebenfalls „Stickstoffsammler“ sind, soll weiter unten begründet werden. Zunächst seien die Verhältnisse der Leguminosenknöllchen näher erörtert.

BEIJERINCK[10]) erwarb sich das Verdienst, 1888 endgültig gezeigt zu haben, daß die „Bakteroiden“ von BRUNCHORST tatsächlich Bakterien sind, welche wohl abnorme Gestaltungsverhältnisse zeigen, sich jedoch aus Knöllchen auf Gelatinenährboden überimpfen lassen und daselbst fortwachsen. Der Bacillus radicicola, wie die Knöllchenbakterien nach BEIJERINCKS Vorschlag fortan genannt werden, ließ sich aus allen Leguminosen in sehr ähnlichen Formen isolieren, von denen BEIJERINCK zwei Gruppen unterschied. Derselbe Mikrobe ist nach BEIJERINCK weit verbreitet in Wasser und im Boden. Die gleichen Bakterien sollen nach BEIJERINCK auch von den Knöllchen der Rhinantaceen zu erhalten sein. Der Nährboden für die Kulturen bestand aus Erbsen- oder Fabastengeldekokt-Gelatine. Bald darauf wurden diese Ergebnisse durch PRAZMOWSKI[11]) voll bestätigt. Da es auch dem letztgenannten Forscher gelang, durch Impfen aus Kulturen, die viele Generationen hindurch auf künstlichem Substrat gezogen waren, erfolgreich Leguminosen in sterilem Boden zu infizieren und dieselben zur Knöllchenbildung zu bringen, darf man in diesen Versuchen den Abschluß der von HELLRIEGEL angebahnten Auffassungen über den Weg der Stickstoffaufnahme der Leguminosen erblicken.

Diesen Resultaten gegenüber vertrat FRANK[12]) die Ansicht, daß die „Bakteroiden“ nicht einfach als Bakterien aufzufassen seien, sondern als plasmatische Bildungen, welche durch eingedrungene Mikroben verursacht wären und ein Gemisch von Pilz- und Phanerogamenplasma

---

1) S. Anm. 2, p. 136. — 2) H. MÖLLER, Ber. bot. Ges., Bd. III, p. 102 (1885); WORONIN, ibid., p. 177; MÖLLER, ibid., Bd. VIII, p. 217 (1890). — 3) VAN TIEGHEM u. DOULIOT, Bull. soc. bot., Tome XXXV, p. 105 (1888). — 4) A. T. BALDINI, Malpighia, Bd. I, p. 474 (1887). — 5) L. KOCH, Ber. bot. Ges., Bd. V, p. 350 (1887); A. SPERLICH, Beihefte bot. Centr., Bd. XI, p. 437 (1902). — 6) A. TROTTER, Bot. Centr., Bd. XC, p. 196 (1902). — 7) N. T. MAC DOUGAL, Minnesota Bot. Stud., 1894, p. 39. — 8) J. BRUNCHORST, Bot. Centr., 1888, Bd. XXXIII, No. 7, p. 209; MÖLLER, Ber. bot. Ges., Bd. VIII, p. 217 (1890). — 9) SARAUW, Beihefte bot. Centr., Bd. VI, p. 24 (1896); ATKINSON, zit. daselbst. — 10) M. BEIJERINCK, Bot. Ztg., 1888, p. 725. — 11) A. PRAZMOWSKI, Berichte Akad. Krakau, Juni 1889; Bot. Centr., Bd. XXXIX, p. 356 (1889). In einer früheren Mitteilung (Bot. Centr., Bd. XXXVI, p. 215 [1888]) äußerte sich PRAZMOWSKI noch nicht so bestimmt. — 12) A. B. FRANK, Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 332 (1889); auch Bd. VI, Gen.-Vers.-Heft, p. 87 (1888); Landw. Jahrb., Bd. XIX, p. 523 (1890).

(„Mykoplasma") bilden. Auch ist nach FRANK die Infektion keine lokale, sondern die ganze Pflanze ist von dem „Rhizobium leguminosarum", wie FRANK den infizierenden Organismus nannte, durchwuchert. Übrigens hat FRANK die N-Assimilation als durchaus unabhängig von der Invasion des Knöllchenmikroben betrachtet. Man darf heute diese Anschauungen als widerlegt betrachten.

PRAZMOWSKI [1]) hat in einer weiteren Mitteilung einwandfrei den Gang der Infektion aus den Radicicola-Kulturen auf Wurzeln in N-freiem sterilen Sande verfolgt und die Knöllchenbildung beobachtet; BEIJERINCK [2]) wies nach, daß Bact. radicicola nur in den Knöllchen der infizierten Pflanze vorkommt, ein Befund, der noch später durch genaue Untersuchungen von ZINSSER [3]) verifiziert worden ist. Die schönen Versuche von NOBBE und seinen Mitarbeitern [4]) haben bewiesen, wie streng lokalisiert die Knöllchenbildung an dem Wurzelsystem steriler Pflanzen in der Nähe der Impfstelle im Sande erfolgt. Andererseits hat es sich durchaus bestätigen lassen, daß, wie schon HELLRIEGEL gezeigt hat, die Stickstofffixierung strikt an die Knöllchenbildung gebunden ist, so daß von einer Unabhängigkeit dieser Befähigung von der Gegenwart des Bact. radicicola in den Knöllchen nicht gesprochen werden kann. Daß die Stickstoffassimilation wirklich nur in den Knöllchen stattfindet, und nicht in den Blättern, wie es FRANK und auch STOKLASA [5]) behauptet hatten, geht wohl mit großer Bestimmtheit aus den schönen Versuchen von NOBBE und HILTNER [6]) hervor, welche zeigten, daß bei kräftig N-fixierenden knöllchentragenden Pflanzen die Tätigkeit sofort erlischt, sobald man sie unter Wasser taucht, indem das Wasser die Knöllchenausbildung schwer beeinträchtigt. Bei der letzterwähnten Wirkung spielt übrigens Luftmangel keine Rolle.

In der Folge waren die Fragen zu beantworten, wie das Bact. radicicola in künstlichen Kulturen ernährt wird, ob es für sich allein N fixieren kann, oder ob die phanerogame Wirtspflanze hierbei irgend eine aktive Rolle spielt; ferner wie in der Natur die Infektion der Keimlinge erfolgt, ob alle Leguminosen dieselbe Bakterienart als Symbionten besitzen, endlich ob es praktischen Erfolg haben kann, künstliche Impfung des Bodens und der Samen mit B. radicicola zu vollziehen und so die Fähigkeit der N-Fixierung durch Leguminosenkulturen zu steigern.

In den künstlichen Kulturen stellt das Bact. radicicola normal geformte Kurzstäbchen dar. Wie STUTZER [7]) und HILTNER [8]) fanden, sind die kurzen stumpfen Auszweigungen, welche die Bakterien in den Knöllchenzellen so häufig zeigen, auch in Kulturen hervorzurufen, wenn

1) A. PRAZMOWSKI, Landw. Versuchst., Bd. XXXVII, p. 161 (1890); Bd. XXXVIII, p. 1 (1890). Vgl. auch J. LEVY, Dissert. Halle, 1889; E. BRÉAL, Compt. rend., Tome CIX, p. 670 (1889). — 2) BEIJERINCK, Bot. Ztg., 1890, p. 837. Auch NAUDIN, Compt. rend., Tome CXXIII, p. 666 (1896) gab Vorhandensein der Bakterien in den Samen an. — 3) O. ZINSSER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXX, p. 423 (1897). Auch NIKOLAI, Just bot. Jahresber., 1900, Bd. I, p. 49. — 4) NOBBE, SCHMID, HILTNER u. HOTTER, Landw. Versuchst., Bd. XLI, p. 137 (1892). Über Parallelismus von N-Fixierung und Knöllchenbildung auch DÉHÉRAIN u. DEMOUSSY, Compt. rend., Tome CXXX, p. 20, 465 (1900). — 5) STOKLASA, Landw. Jahrb., Bd. XXIV, p. 827 (1896). — 6) NOBBE u. HILTNER, Landw. Versuchst., Bd. LII, p. 455 (1899); auch J. GOLDING, Centr. Bakt. (II), Bd. XI, p. 1 (1903). — 7) A. STUTZER, Mitteil. landwirtsch. Inst. Breslau, Heft 3 (1900). — 8) L. HILTNER, Centr. Bakt., Bd. VI, p. 273 (1900) (II. Abt.). Damit ist allerdings nicht gesagt, daß es andere Ursachen der „Bakteroidenbildung" nicht gibt. Vgl. auch P. NEUMANN Landw. Versuchst., 1901, p. 187; A. STUTZER, Centr. Bakt. (II), Bd. VII, p. 897 (1901).

man dem Substrat saures Kaliumphosphat zufügt. Nach BEIJERINCK[1]) braucht der Knöllchenmikrobe eine getrennte C- und N-Quelle; am besten wirkt einerseits Trauben- oder Rohrzucker, andererseits Asparagin, $(NH_4)_2SO_4$, KNO_3 oder $NaNO_3$. LAURENT[2]) konnte das Bakterium auf N-freier Nährlösung von 0,1 Proz. KH_2PO_4, 0,01 $MgSO_4$, 5—10 Proz. Rohrzucker, Maltose, Laktose, Dextrin, Mannit oder Glyzerin fortbringen. Überzeugende Belege einer intensiven Bindung von Luftstickstoff konnten jedoch diese Forscher für ihre Radicicola-Kulturen noch nicht erbringen. MAZÉ[3]) gab an, man könne bessere Erfolge erzielen, wenn man den Bakterienkulturen nicht nur Kohlenhydrate darreicht, sondern auch ähnliche N-Quellen, wie sie in den Knöllchen geboten sind.

MAZÉs Nährlösung bestand in Bohnenaufguß + 2 Proz. Rohrzucker, 1 Proz. NaCl, Spuren von $NaHCO_3$ und Agar als Erstarrungsmittel. Zwei Kolben mit je 50 ccm Nährlösung mit Radicicola geimpft, lieferten nach 16-tägiger Kultur 45,8 mg Gesamt-N gegen 22,4 mg zu Beginn des Versuches, hatten demnach den N-Gehalt mehr als verdoppelt. Es bedarf jedoch dieser Punkt noch weiterer eingehender Untersuchungen. TOLOMEI[4]) fand, daß Argon durch die Wurzelknöllchen nicht fixiert wird. NEUMANN[5]) versuchte festzustellen, ob nicht die im Erdboden in der nächsten Nähe der Knöllchen unter natürlichen Bedingungen lebenden Bakterien eine höhere Befähigung zur N-Fixierung hätten; eine Befähigung zur Stickstoffassimilation wurde allerdings konstatiert; jedoch war dieselbe abhängig von der Menge der zur Verfügung stehenden organischen Stoffe.

Die Abhängigkeit der Stickstofffixierung von der Ernährung läßt sich weiter durch die Beeinflussung der Bakterienknöllchen tragenden Pflanze selbst durch verschiedene Stoffe untersuchen. Von hohem Interesse ist die Frage, wie sich die Knöllchenbildung und N-Fixierung zur Stickstoffdüngung verhält. Daß bei Darreichung von Natronsalpeter die Knöllchenbildung verringert wird, ist in neuerer Zeit mehrfach beobachtet worden, so durch MALPEAUX[6]), LAURENT[7]), NOBBE[8]). LAURENT konstatierte, daß es sich um vorübergehende Wirkungen handelt, da die Wurzeln, in anderen Boden übertragen, wieder normale Knöllchen erzeugen, und auch die Bakterien werden durch die Darreichung des $NaNO_3$ oder $(NH_4)_2SO_4$ nicht geschädigt. NOBBE verdanken wir den Nachweis, daß bei der künstlichen Impfung mit Radicicola-Kulturen der Erfolg in salpetergedüngtem Substrate herabgesetzt wird. MARCHAL[9]) endlich zeigte, daß man auch in Wasserkulturen durch Darreichung geringer Mengen von Nitraten oder Ammonsalzen die Knöllchenbildung hemmen kann. Es scheint demnach ähnlich wie bei Clostridium Pasteurianum die N-Fixierung der Mikroben nur unterhalb einer bestimmten, sehr kleinen Konzentration von Stickstoffverbindungen in der Nahrung ausgiebig stattzufinden. Unaufgeklärt ist es, warum auch die Knöllchenbildung hierbei unterbleibt, trotzdem die Bakterien nach LAURENT nicht

1) BEIJERINCK, Kochs Jahresber., 1892, p. 205; Bot. Centr., Bd. LII, p. 137 (1892). — 2) E. LAURENT, Compt. rend., Tome CXI, p. 754 (1890); Ann. Inst. Pasteur, Tome IV, p. 722 (1890); Tome V, p. 105 (1891). — 3) MAZÉ, Ann. Inst. Pasteur, Tome XI, p. 44 (1897). — 4) G. TOLOMEI, Giornale di Farmac., Vol. XLVI, p. 145 (1897); Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 1030. — 5) P. NEUMANN, Landw. Versuchst., Bd. LVI, p. 203 (1902). — 6) L. MALPEAUX, Annal. agron., 1901, Tome XXVII, p. 65. — 7) E. LAURENT, Compt. rend., Tome CXXXIII, p. 1241 (1901). — 8) NOBBE u. L. RICHTER, Landw. Versuchst., Bd. LVI, p. 441 (1902), Bd. LIX, p. 167 (1904). — 9) E. MARCHAL, Compt. rend., Tome CXXXIII, p. 1032 (1901).

im Wachstum durch Aufhören der energischen Stickstofffixierung behindert werden.

Nach GOLDING[1]) soll Darreichung von Zucker, aber nicht in allzugroßen Quantitäten das Gedeihen der knöllchentragenden Pflanzen sehr vorteilhaft beeinflussen; man würde vielleicht eine ähnlich günstige Wirkung des Zuckers auf die Knöllchenmikroben anzunehmen haben, wie sie WINOGRADSKY für sein Clostridium fand. In einer Reihe von Arbeiten ist weiter der Einfluß von Mineralsalzen auf die Knöllchenbildung, Stickstofffixierung und den Ernteertrag von Leguminosen studiert worden. Nach den Untersuchungen von WOHLTMANN[2]) ist anzunehmen, daß reichliche Zufuhr von Kali, Phosphorsäure und Kalk sehr namhaft die Tätigkeit der Leguminosen unterstützt und reichliche Knöllchenbildung herbeiführt. Auch die von LAURENT angeführten Versuche sind geeignet, diese Meinung zu stützen. Mit dem Einflusse der Kalkdarreichung auf den Ertrag und die Knöllchenbildung der Leguminosen hatten sich schon früher die Untersuchungen von HEINRICH[3]), RODEJCZER[4]), TACKE[5]), B. SCHULZE[6]) beschäftigt. Von physikalischen Faktoren spielen für die Bildung und Funktion der Wurzelknöllchen hinreichende Durchfeuchtung des Bodens, worüber GAIN[7]) Untersuchungen angestellt hat, sowie hinreichende Durchlüftung des Bodens eine wichtige Rolle [W. MEYER[8])]. Der Knöllchenmikrobe ist, wie MAZÉ[9]) fand, ein ausgeprägt aërober Organismus, und auch an den Knöllchen selbst findet man anatomische Verhältnisse, die sich als Durchlüftungseinrichtungen deuten lassen[10]).

Vielgestaltige und noch nicht aufgeklärte Probleme treten uns entgegen, wenn wir die Frage aufwerfen, wie die Infektion durch das Bact. radicicola unter natürlichen Verhältnissen im Boden erfolgt, und wie wir das Zusammenarbeiten der Bakterien mit der knöllchentragenden Pflanze aufzufassen haben.

Schon die ausgedehnten Erfahrungen NOBBES[11]) zeigten, daß man Knöllchenbildung an beliebigen Leguminosen durch Impfung mit Boden erfolgreich erzielen kann; Mißerfolge hatte NOBBE nur bei Gleditschia. In der freien Natur ist offenbar allen Leguminosen auf jedem Boden Gelegenheit geboten, zu ihren Knöllchenbakterien zu gelangen, da man unter allen Verhältnissen die Bildung von Knöllchen feststellen kann. Diese Erfahrung bewog FRANK, anzunehmen, daß es sich um die Infektion mit einer einzigen, ubiquitär vorkommenden Mikrobenform handle. Doch hatte BEIJERINCK auf Grund mißlungener Infektionsversuche von Faba mit Bakterien aus Ornithopusknöllchen bereits damals angenommen, daß die Knöllchenmikroben nicht alle miteinander identisch sein können. NOBBE und HILTNER[12]) zeigten bald darauf auf Grund exakter Versuche (Impfung von sterilen Pflanzen mit Reinkulturen von Radicicola), daß

1) J. GOLDING, Centr. Bakt., Bd. IX, p. 251 (1902). — 2) WOHLTMANN, Journ. Landwirtsch., Bd. L, Heft 4 (1902). — 3) HEINRICH, Deutsche landw. Presse, 1896, p. 809; ferner BILLWILLER, Dissert. Bern, 1895. — 4) C. v. RODEJCZER, Bot. Centr., Bd. LXVI, p. 42 (1896). Auch SALFELD, Die Bodenimpfung etc., 1896, bezüglich der Wirkung von K u. P_2O_5. — 5) BR. TACKE, Chem. Centr. 1896, Bd. II, p. 252. — 6) B. SCHULZE, Landwirtsch. Presse, Bd. XXIX, p. 822 (1902). Ferner DÉHÉRAIN u. DEMOUSSY, Compt. rend., Tome CXXXIII, p. 1174 (1901); HOPKINS, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXIV, p. 1155 (1903). — 7) E. GAIN, Compt. rend., Tome CXVI, p. 1394 (1893). — 8) W. MEYER, Kochs Jahresber., 1897, p. 215. — 9) MAZÉ, Ann. Inst. Pasteur, Tome XII, p. 1 u. 128 (1898); FERRY, Revue mycol., 1902, p. 88. — 10) Vgl. hierzu FRANK, Bericht. bot. Ges., Bd. X, p. 271 (1892). — 11) NOBBE, Verhandl. Ges. Naturf. Bremen, 1890, Bd. II, p. 551. — 12) NOBBE, HILTNER, SCHMID u. HOTTER, Landw. Versuchst., Bd. XXXIX, p. 327 (1891).

solche Unterschiede in der Tat vorhanden sind, und es nur möglich ist, nahe verwandte Papilionaceenformen wechselseitig erfolgreich mit ihren Knöllchenbakterien zu infizieren; so gelang es z. B. nicht, Robiniawurzeln mit Erbsenbakterien zur Knöllchenbildung zu bringen. KIRCHNER[1]) erbrachte den in anderer Hinsicht interessanten Nachweis, daß Glycine (Soja) hispida in manchem europäischen Gartenboden keine Knöllchen erzeugt, durch Impfung mit japanischem Boden aber zur Knöllchenbildung gebracht werden kann. Trotzdem NOBBE und seine Mitarbeiter[2]) auch später fanden, daß die verschiedenen Leguminosen stets durch ihre eigenen Bakterien am wirksamsten gefördert werden, und Bakterien einer Art nur bei Pflanzen derselben und nächststehenden Tribus Knöllchen erzeugen (Erbsenbakterien nur bei den Vicieen und Phaseoleen, nicht aber bei Hedysareen, Genisteen, Trifolieen und Galegeen), meinte NOBBE nur Rassenunterschiede, nicht Artunterschiede der Knöllchenbakterien annehmen zu sollen, zumal es später gelang, die anfänglich bei Kreuzungsinfektionen (Bohne, Erbse) vorhandene geringe Virulenz durch wiederholte Kreuzinfektion zu steigern und so eine Anpassungsfähigkeit der Bakterien wahrscheinlich zu machen[3]). Demgegenüber fallen wohl die entgegengesetzt lautenden Angaben von GONNERMANN[4]) über die Inkonstanz der infizierenden Bakterienarten wenig ins Gewicht, da wahrscheinlich schwerwiegende methodische Fehler in diesen Versuchen unterlaufen sind. Auch die Ansichten von A. SCHNEIDER[5]) über eine große Artenzahl der Knöllchenbakterien konnten nicht bestätigt werden. HILTNER[6]) hat ferner im Anschlusse an interessante Untersuchungen über die eigentümlichen Veränderungen, welche die Wurzelhaare steriler Keimpflanzen durch Behandlung mit CHAMBERLAND-Filtraten aus Radicicolakulturen ihrer eigenen und fremder Bakterien erleiden, neuerdings die Ansicht zu stützen gesucht, daß Rassenunterschiede wohl bestehen, jedoch durch Anpassung verwischt werden können.

Der Lehre von der Arteinheit der Knöllchenmikroben aller Leguminosen hat schließlich BUHLERT[7]) durch Wiederholung und Vervollkommnung der Versuche von NOBBE zu stützen versucht. Vor kurzem wurde jedoch die trotz der unleugbar vorhandenen Differenzen in Größe und Form der Knöllchenbakterien bisher allgemein angenommene Lehre von der Arteinheit der Knöllchenmikroben durch die wichtigen Untersuchungen von HILTNER und STÖRMER[8]) wieder ernstlich in Frage gestellt. So wie BEIJERINCK und MAZÉ schon früher auf weniger weitgehendere Erfahrungen fußend zwei Gruppen von Knöllchenmikroben hatten unterscheiden wollen, meint nun auch HILTNER mindestens zwei Gruppen mit dem Range von Arten unterscheiden zu können, und zwar:

I. Bact. (Rhizobium) radicicola auf Pisum, Vicia, Lathyrus, Phaseolus, Trifolium, Medicago, Anthyllis, Onobrychis, Robinia Anpassungs-

---

1) O. KIRCHNER, Cohns Beiträge z. Biol., Bd. VII, p. 213 (1895). Vgl. auch BRÜMMER, Biedermanns Centr., Bd. XXIII, p. 473 (1894). — 2) NOBBE, HILTNER u. SCHMID, Landw. Versuchst., Bd. XLV, p. 1 (1894); Bd. XLVII, p. 257 (1896). — 3) NOBBE u. HILTNER, Centr. Bakt. (II), Bd. VI, p. 449 (1900). — 4) M. GONNERMANN, Landw. Jahrb., Bd. XXIII, p. 649 (1894). — 5) A. SCHNEIDER, Ber. bot. Ges., Bd. XII, p. 11 (1894); Bull. Torrey Bot. Club, 1892, Tome XIX, No. 7. — 6) L. HILTNER, Arbeiten biolog. Abt. d. kais. Gesundheitsamtes, Bd. I, p. 177 (1900). — 7) H. BUHLERT, Centr. Bakt. (II), Bd. IX, p. 148 (1902) und ibid., p. 892. Ebenso REMY, Verhandl. Naturforsch.-Vers. Karlsbad, 1902, Bd. I, p. 204. — 8) HILTNER u. STÖRMER, Neue Untersuch. über die Wurzelknöllchen, 1903. Über Einwände hiergegen vgl. HEINZE, Centr. Bakt. (II), Bd. X, p. 668 (1903).

formen bildend; wächst sehr gut auf gewissen Gelatinenährböden, bildet leicht Verbreiterungen und Aussprossungen.

II. Bact. (Rhizobium) Beijerinckii auf Lupinus, Ornithopus, Soja, vielleicht auch Genista und Sarothamnus; bleibt stets stäbchenförmig, Aussprossungen meist nur an einem Pole entstehend; wächst auf Nährgelatine nur wenig.

Es werden wohl noch weitere eingehende Untersuchungen zeigen müssen, inwieweit diese Unterscheidung sich erweitern und bestätigen läßt.

Über den Gang der Infektion der Keimpflanzen durch die im Boden jedenfalls weit verbreiteten Radicicolabakterien haben wir durch HILTNER[1]) besonders weitgehende Aufschlüsse erhalten, welche auch in einer Arbeit von PEIRCE[2]) Bestätigung und Ergänzung gefunden haben, so daß die älteren Ansichten von FRANK u. a. als unzutreffend aufgegeben werden können. Es ist kein Zweifel, daß die erst infizierten Teile die Wurzelhaare sind. Die Stoffe, welche von den Wurzelhaaren ausgeschieden werden[3]), üben offenbar eine chemotaktische Wirkung auf die Bakterien aus; denn diese sammeln sich schon binnen wenigen Stunden in der Umgebung der Wurzelhaare an. Die Bakterien scheiden nun ihrerseits Stoffe ab, welche typische Veränderungen (hirtenstabartige Einrollungen) an den Wurzelhaaren hervorrufen. HILTNER gelang es, diese Stoffe mittelst Filtration durch CHAMBERLAND-Bougies von den Bakterien zu trennen. Auf diese „Angriffsstoffe“ kommt es offenbar bei der Infektion an, denn die Bakterien werden auch durch die Wurzelausscheidungen von Nichtleguminosen angelockt. Diejenigen Wurzelhaare, welche nach der Infektion gebildet werden, sind immun gegen den Angriffsstoff. Vielleicht ist das wirksame Agens dieser von den Bakterien erzeugten Produkte ein zellwandlösendes Enzym. Die Virulenz der Bakterien ist wahrscheinlich durch die Intensität der Angriffsstoffproduktion bestimmt. Die interessante Frage, inwiefern die Impfstoffmenge imstande ist, die Knöllchenbildung quantitativ zu beeinflussen, hatten NOBBE und HILTNER[4]) bereits früher in Angriff genommen, ohne zu größeren Differenzen des Erfolges bei Variation der dargereichten Bakterienmenge zu gelangen. Die Gesamtmasse der Knöllchen stand vielmehr immer in einem bestimmten Verhältnisse zur Masse der oberirdischen Pflanzenteile. Dieses Verhältnis herrscht aber nun, wie HILTNER nachwies, nur bei einem gewissen konstanten Virulenzgrad der Bakterien. Würde man eine Pflanze, welche mit schwächer virulenten, weil nicht maximal angepaßten, Bakterien infiziert worden war, mit stärker virulenten, besser angepaßten Knöllchenbakterien nochmals impfen, so würde in der Vermehrung der Knöllchenzahl und Masse ein Erfolg zu Tage treten. Nicht aber umgekehrt! Eine mit ihren eigenen Bakterien infizierte Pflanze, welche also Symbionten von maximaler Virulenz beherbergt, reagiert nicht mehr auf schwächer virulente oder gleich virulente Infektion, sie ist immun, so lange sie tätige Knöllchen besitzt. Deswegen finden sich auch die Knöllchen am reichlichsten in den oberen Bodenschichten, d. h. an den zuerst entwickelten Wurzeln, welche zuerst infiziert worden sind. Die Entstehung dieser Immunität brachte HILTNER in Zusammenhang mit jenen Stoffen, welche in den Knöllchen die „bakteroiden“artige Gestaltänderung der Mikroben

1) S. Anm. 6, p. 141. — 2) G. J. PEIRCE, Proceed. California Acad. of sc. (3), Vol. II, No. 10 (1902). — 3) Hierüber vgl. F. CZAPEK, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXIX, p. 321 (1896). — 4) NOBBE u. HILTNER, Landw. Versuchst., Bd. LV, p. 141 (1901).

erzeugen, und erinnerte daran, daß jene Leguminosen die größten und zahlreichsten Knöllchen erzeugen, welche die Gestalt der Bakterien am wenigstens verändern. HILTNER sieht überhaupt das Verhältnis der beiden Symbionten als einen Kampf an, bei welchem die Pflanze durch Zellenzyme das von den Bakterien produzierte Eiweiß resorbiert und bei dem die Größe der Stickstoffassimilation auf dem Vermehrungs- und Wachstumseffekt der Bakterien beruht, welcher denselben als wirksame Schutzmaßregel im Kampfe gegen den Wirt dient. Man könnte auch die Frage aufwerfen, ob nicht gerade die im Verhältnisse zu den Radicicolareinkulturen relativ sehr starke Wirkung der in den Knöllchen lebenden Bakterien ebenfalls als eine Gegenreaktion der Bakterien zu ihrer Erhaltung aufzufassen ist. So wenig diese Dinge heute noch ausgebaut sind, so viel Angriffspunkte bieten sich schon jetzt für die weitere experimentelle Bearbeitung und speziell die Übertragung der in der Immunitätslehre und Antikörpertheorie gewonnenen Gesichtspunkte dürften hier ihre Früchte tragen [1]). Ich zweifle, ob gerade das Kaliumphosphat in den Wurzelausscheidungen und bei der Bakteroidenbildung in den Knöllchenzellen die Hauptrolle spielt, und die Frage, ob hitzebeständige Stoffe etc. eine Rolle spielen, wäre ja schon jetzt leicht zu entscheiden. Die gegen Abschluß der Vegetationsperiode erfolgende Entleerung der Knöllchen sehen NOBBE und HILTNER als „Befreiung der Bakterien“ infolge geminderter Abwehrkraft der Pflanze an.

Der Chemismus der Stickstoffsammlung ist im übrigen ebenfalls gänzlich unbekannt. HILTNER [2]) hat jedoch auch hierüber Untersuchungen angekündigt und bereits mitgeteilt, daß es gelungen sei, ein Enzympräparat aus Knöllchen zu gewinnen, welches geeignet sei, vielleicht einmal ein biologisches Verfahren zur Luftstickstofffixierung zu begründen. Näheres ist noch nicht bekannt gegeben.

Die jüngsten Forschungen von HILTNER sind ferner geeignet, das künstliche Impfen des Ackerlandes mit Knöllchenbakterien, wozu das von NOBBE begründete Herstellungsverfahren des „Bakteriendüngers“ [Nitragin der Höchster Farbwerke [3])] dient, sehr zu verbessern.

Für die Erle hat HILTNER [4]) ebenfalls gezeigt, daß sie ohne Knöllchen in stickstofffreiem Boden nicht zu gedeihen vermag. Mit der Knöllchenbildung erhalten aber auch die Erlenarten die Befähigung, den freien Luftstickstoff auszunutzen. In stickstoffhaltigem Boden ist hier ebenfalls die Knöllchenwirkung gehemmt. HILTNER fand, daß die Infektion durch den Knöllchenpilz (welcher hier nach den bereits referierten Untersuchungen von HILTNER und SHIBATA vielleicht zu Streptothrix gehört), auch bei der Erle, genau wie bei den meisten Leguminosen, durch die Wurzelhaare erfolgt. In Wasser sind die Erlenknöllchen, im Gegensatze zu den Papilionaceenknöllchen, vollständig wirksam; doch kann

1) Vgl. hierzu auch H. SÜCHTING, Centr. Bakt. (II), Bd. XI, p. 377 (1904). — 2) HILTNER, Centr. Bakt. (II), Bd. X, p. 660 (1903). Vgl. auch ibid. Bd. XIV, p. 47 (1905). — 3) Vgl. hierüber VOELCKER, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 196; NOBBE, Bot. Centr., Bd. LXVIII, p. 171 (1896); FRANK, Landw. Versuchst. (1899), Bd. LI, p. 441; NOBBE u. HILTNER, ibid., Bd. LI, p. 447 (1899); M. MAERKER u. H. STEFFECK, Chem. Centr., 1898, Bd. II, p. 938; A. P. AITKEN, ibid., 1899, Bd. I, p. 1258; EDLER, ibid., 1900, Bd. II, p. 282; MARIA DAWSON, Ann. of Bot., Vol. XV, p. 511 (1901). Über Impfung mit bakterienreicher Erde schon früher A. SCHMITTER, Dissert. Heidelberg, 1893. Impfen mit Reinkulturen: HILTNER, Deutsche landw. Presse, 1902, p. 119; REMY, Verh. Naturforsch.-Vers. Karlsbad, 1902, Bd. I; HILTNER, Naturwiss. Zeitschr. f. Land- u. Forstwirtsch., 1904, p. 127. — 4) L. HILTNER, Landw. Versuchst., Bd. XLVI, p. 531 (1897); Naturwiss. Zeitschr. f. Land- u. Forstwirtschaft, Bd. I, p. 9 (1903).

man durch Kalisalpeterzusatz die Knöllchenbildung in der Nährlösung stark beeinträchtigen.

NOBBE und seine Mitarbeiter[1]) haben sodann auch gezeigt, daß Elaeagnus und Hippophaë, welche gleichfalls Knöllchen bilden, die Eigentümlichkeit der Fixierung von Luftstickstoff ebenfalls besitzen dürften. Desgleichen auch Podocarpusarten. Über diese Verhältnisse müssen jedoch noch eingehende Untersuchungen abgewartet werden, deren speziell Podocarpus wert ist, weil hier der pilzliche Symbiont ein höherer Pilz (Peronosporacee?) ist. Für Elaeagnus wurde eine streptothrixartige Bakterie durch HILTNER als Knöllchensymbiont angegeben.

Stickstoffassimilation durch nicht knöllchentragende Phanerogamen ist hingegen noch nicht nachgewiesen, und es bestehen begründete Vermutungen, daß sie überhaupt als ausgeschlossen gelten muß. Schon HELLRIEGEL hat das Nichtstattfinden der N-Bindung und das völlig differente Verhalten der Getreidearten gegenüber den Leguminosen bei Nitratdüngung in das hellste Licht gestellt, und auch die schöne Versuchsmethodik von SCHLOESING und LAURENT konnte für Phanerogamen aus verschiedenen Gruppen HELLRIEGELS Schlüsse nur bestätigen. Demgegenüber sind die Bemühungen von FRANK und OTTO[2]), eine allgemeine Verbreitung der Luftstickstoffassimilation durch die Tätigkeit der Laubblätter nachzuweisen, jedenfalls methodisch nicht genügend gestützt, und bezüglich der von PETERMANN[3]), LIEBSCHER[4]), STOKLASA[5]) und einigen anderen Forschern noch in neuerer Zeit vertretenen Ansicht, daß auch Nichtleguminosen N zu fixieren imstande sind, darf man auf die Wirkung der vielfach nicht ausgeschlossenen N-fixierenden Bodenmikroben hinweisen. Speziell im Hinblick auf die von einzelnen Autoren geäußerte Meinung, daß die N-Fixierung bei Sinapis und andere Pflanzen erst bei nicht zu geringer gleichzeitiger Zufuhr von N-Verbindungen einen in Betracht zu ziehenden Wirkungswert erreiche, müßten noch viel eingehendere Beweise dieser Befähigung vorliegen. Gegenwärtig ist dies aber nicht der Fall, und die sorgfältigen Untersuchungen von HELLRIEGEL, NOBBE und HILTNER[6]), P. WAGNER und AEBY[7]), PFEIFFER und FRANKE[8]), die sich auf verschiedene Pflanzen, besonders Sinapis, beziehen, denen sich die Arbeiten von KOWERSKI[9]), LOTSY[10]) und COATES und DODSON[11]) (welche Gossypium untersuchten), anschließen, sind in mancher Hinsicht imstande, die abweichenden Ergebnisse der obengenannten Forscher aufzuklären.

---

1) NOBBE, SCHMID, HILTNER u. HOTTER, Landw. Versuchst., Bd. XLI, p. 138 (1892). Für Podocarpus: NOBBE u. HILTNER, Landw. Versuchst., Bd. LI, p. 241 (1898). — **2**) FRANK, Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 234 (1889); FRANK und OTTO, ibid., Bd. VIII, p. 292 (1890) u. 331; Landw. Jahrb. Bd. XXI, p. 1 (1892); Bot. Ztg., 1893, Bd. I, p. 140. — **3**) A. PETERMANN, Just bot. Jahresber., 1891, Bd. I, p. 31; 1892, Bd. I, p. 424; Mém. Acad. Roy. Belg., 1891, Tome XLVII (1892); Bot. Centr., Bd. LV, p. 315 (1893); Bd. LI, p. 49; Beihefte, Bd. V, p. 228 (1895); Kochs Jahresber., 1890, p. 134. — **4**) LIEBSCHER, Landw. Jahrb. Bd. XLI, p. 139 (1893). — **5**) J. STOKLASA, Landw. Jahrb., Bd. XXIV, p. 827 (1896); Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., Bd. I, p. 78 (1898). — **6**) F. NOBBE u. L. HILTNER, Landw. Versuchst., Bd. XLV, p. 155 (1894); RICHTER, ibid., Bd. LI, p. 221 (1898). — **7**) P. WAGNER, Deutsche landw. Presse, 1893 u. 1894, p. 54; J. H. AEBY, Landw. Versuchst., Bd. XLVI, p. 409 (1896). — **8**) TH. PFEIFFER und E. FRANKE, Landw. Versuchst., Bd. XLVI (1895), p. 117; Bd. XLVIII, p. 455 (1897). — **9**) ST. v. KOWERSKI, Dissert. Halle, 1895; Beihefte bot. Centr., Bd. V, p. 539 (1895); Kochs Jahresber., 1895, p. 266. — **10**) J. P. LOTSY, U. S. Agricult. Department, No. 18 (1894). — **11**) CH. COATES u. W. R. DODSON, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XVIII, p. 425 (1896).

Der Eiweißstoffwechsel der Samen.

Zweiunddreifsigstes Kapitel: Die Proteinstoffe reifer Samen.

§ 1.
Allgemeine Orientierung und Vorkommen.

Von allen pflanzlichen Eiweißstoffen waren es die Proteinsubstanzen der Samen, welchen sich das Interesse der Chemiker am frühesten zuwendete; da diese Stoffe als Nahrungsmittel des Menschen von größter Bedeutung sind. Schon im 18. Jahrhundert fand BECCARI[1]), daß man einen von ihm als „Pflanzenleim" bezeichneten Bestandteil dem Kleber durch Alkohol entziehen könne. BRACONNOT[2]) benannte als „Legumin" eine Substanz, die er durch Extraktion mit warmem Wasser, und Fällung des Filtrates mit Säure aus zerkleinerten Erbsen und Bohnen gewann; „auflösliches Eiweiß" waren für ihn alle in Wasser löslichen Stoffe, die durch Alkohol, Säuren oder Kochen fällbar sind; „koaguliertes Eiweiß" nannte er die in Wasser unlöslichen schwefel- und phosphorhaltigen Stoffe. LIEBIG unterschied später Pflanzenfibrin, Pflanzenalbumin und Pflanzenkasein. PROUST[3]) gewann zuerst das „Amandin" aus Mandeln.

DENIS[4]) fand 1859, daß man aus Mandeln, Leguminosensamen, Weizenmehl durch Digerieren mit 10-proz. Kochsalzlösung Eiweißstoffe isolieren kann; er nannte dieselben „glutine".

HOPPE-SEYLER[5]) stellte sodann diese Substanzen denjenigen tierischen Eiweißstoffen zur Seite, welche er früher schon als „Globuline" bezeichnet hatte. Am ausführlichsten hatte sich bis zum Jahre 1870 RITTHAUSEN[6]) mit der Darstellung und dem Studium der Eigenschaften der pflanzlichen Samenproteide befaßt, welche er im wesentlichen durch die Einwirkung kalter, sehr verdünnter Alkalilauge auf das zerkleinerte Samenmaterial darstellte. A. SCHMIDT[7]) machte zuerst in einer aus HOPPE-SEYLERS Laboratorium stammenden Arbeit darauf aufmerksam, daß man auf diese Weise die nativen Samenproteide nicht mehr gewinnen kann.

RITTHAUSEN hatte folgende Gruppen von Eiweißstoffen aus Samen zu unterscheiden gesucht. 1. Pflanzeneiweiß: im Wasser löslich, beim Erhitzen koagulierend; 2. Pflanzenkasein: in Wasser wenig löslich, reichlich in Kaliwasser und basischem Kaliumphosphat löslich. Davon wurden als Species unterschieden: Legumin, Glutenkasein aus Kleber und Conglutin. Die Legumin- und Glutenkaseinpräparate RITTHAUSENS waren in 10—20-proz. Neutralsalzen unlöslich; 3. Kleberproteine: löslich in Alkohol. RITTHAUSEN unterschied hiervon Gliadin, Mucedin, Glutenfibrin.

---

1) BECCARI, Commentar. Bononiens. I b. De frumento. BECCARI starb 1766. — 2) BRACONNOT, Ann. phys. chim., Tome XXXIV, p. 68; Tome XLIII, p. 347. Das Legumin wurde schon 1805 von EINHOF gefunden: Gehlens allgem. Journ., Chem. und Phys., Bd. VI, p. 126, 548. — 3) PROUST, Journ. de phys. et chim., Tome LIV, p. 199. — 4) DENIS, Mém. sur le sang (1859), p. 171. — 5) F. HOPPE-SEYLER, Med.-chem. Untersuch. (1867), p. 219. Handbuch physiol. Chem., 4. Aufl., p. 228. — 6) H. RITTHAUSEN, Die Eiweißkörper der Getreidearten, Hülsenfrüchte und Ölsamen. Bonn 1872. Dort die Zusammenstellung aller früheren Untersuchungen; ferner Pflüg. Arch., Bd. XIX, p. 15 (1879); Journ. prakt. Chem., Bd. XXIX, p. 360, 448 (1884). — 7) A. SCHMIDT, Über Emulsin u. Legumin. Tübingen 1871.

Maschke[1]) gewann 1859 zuerst das Reserveproteid der Paranuß als künstlichen krystallinischen Niederschlag aus dem Extrakt, was von Sachsse[2]) wiederholt wurde. Die grundlegenden Ideen von Hoppe-Seyler über die Natur der Samenproteide finden sich zuerst 1877 in einer Arbeit von Th. Weyl[3]) ausführlicher behandelt, in welcher gezeigt wird, daß die Reserveproteide der Samen viele Analogien mit den tierischen Globulinen zeigen; ein Teil der Samenproteide wurde in konzentrierter Kochsalzlösung löslich, ein anderer Teil in diesem Extraktionsmittel unlöslich gefunden. Die ersteren verglich Weyl mit richtigem Blick mit den tierischen Vitellinen, und bewies, daß die kristallisierbare Eiweißsubstanz von Bertholletia dazu gehört; die letzteren Proteine verglich er mit dem Myosin der quergestreiften Muskeln. Erst in neuerer Zeit zeigte Palladin[4]), daß dieses „Pflanzenmyosin“ nur Kalkverbindungen der kochsalzlöslichen Phytovitelline in sich begreift.

Der allergrößte Teil der Reserveproteinstoffe der Samen ist wahrscheinlich in den bekannten „Aleuronkörnern“ oder „Proteinkörnern“ der Nährgewebszellen enthalten, wie sie besonders schön und groß ausgebildet in den Fettsamen aufzutreten pflegen; doch führen auch stärkehaltige Nährgewebe häufig Proteinkörner neben dem Amylum. Die Proteinkörner sind Reserven, dazu bestimmt, der Resorption bei Deckung des Eiweißbedarfes bei der Keimung anheimzufallen; bei vorgeschrittener Entleerung des Nährgewebes dürfte wohl auch die protoplasmatische Grundsubstanz der Zellen der Auflösung anheimfallen und Material für die Ernährung des jungen Embryos liefern, wie z. B. bei der Keimung der Gräser.

Die Proteinkörner wurden 1855 durch Th. Hartig[5]) entdeckt, welcher sie als „Klebermehl“, „Aleuron“ bezeichnete, und auch bereits die Eiweißkristalle und Globoide in ihrem Inhalte kannte. Radlkofer[6]) verglich die Eiweißkristalle der Proteinkörner schon sehr treffend mit den kristallinischen Dotterplättchen mancher Tiere. Daß die Substanz der Proteinkörner ausschließlich aus Reserveproteinen besteht, war wegen der leichten Zerstörbarkeit dieser Gebilde von den älteren Botanikern noch nicht erkannt worden[7]). Hier waren erst die Untersuchungen von Pfeffer[8]) grundlegend. Pfeffer zeigte, daß die Proteinkörner nur Eiweißstoffe, kein Fett enthalten, und am besten als Eiweißvakuolen aufgefaßt werden, in deren Innern sich Eiweißkristalle, sowie die aus einem organischen mit Ca und Mg gepaarten Phosphat bestehenden kugeligen „Globoide“ abgeschieden haben. Die Proteinkörner zeigen sehr große, oft für Species und Familien charakteristische Differenzen bezüglich Größe, Gestalt, Einschlüsse etc., worüber besonders Tschirch[9]) eingehende Zusammenstellungen geliefert hat. Über die eingeschlossenen Eiweißkristalle verdanken wir vor allem Schimper[10])

---

1) O. Maschke, Bot. Ztg., 1859, p. 409; Journ. prakt. Chem., Bd. LXXIV, p. 436 (1858). — 2) Sachsse, Sitz.-Ber. naturforsch. Ges. Leipzig, 1876. — 3) Th. Weyl, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. I, p. 72 (1877). — 4) W. Palladin, Zeitschr. Biologie, 1895, p. 191. — 5) Th. Hartig, Bot. Ztg., 1855, p. 881; 1856, p. 257; 1858, p. 108. — 6) Radlkofer, Über Kristalle proteinartiger Körper, 1859. Ferner von älterer Lit. zu nennen: Holle, Neues Jahrb. d. Pharm. v. Walz u. Winkler, 1858, Bd. X, p. 1; 1859, Bd. XI, p. 338; Trécul, Ann. sc. nat. (4), Tome X, p. 20 (1858); Maschke, l. c. — 7) Vgl. Sachs, Lehrbuch, 1. Aufl., p. 53 (1868). — 8) Pfeffer, Jahrb. wiss. Bot., Bd. VIII, p. 429 (1872). — 9) Tschirch, Angew. Pflanzenanat. (1889), p. 41; Lüdtke, Ber. pharm. Ges., Bd. I, p. 53 (1891); Dufour, Dissert. Zürich, 1892. — 10) Schimper, Untersuch. über d. Proteinkristalle, Dissert. Straßburg, 1878.

eingehende Studien; im übrigen ist bezüglich der Eiweißkristalle in den Aleuronkörnern auf das in Kapitel 29 über Kristalle von Eiweißstoffen Gesagte zu verweisen. Außer PFEFFER hat sich besonders WAKKER[1]) in neuerer Zeit mit der Entwicklung der Proteinkörner befaßt. Sie scheinen sicher im Zellsaft zu entstehen; nach WAKKER ist es möglich, daß kleine Vakuolen als „formbildende Räume" schon vor der Ausbildung der Proteinkörner vorhanden sind. Die Hautschicht der Proteinkörner, welche ebenfalls PFEFFER auffand, ist von der Substanz der Körner selbst verschieden und gegen Laugen meist resistent. In den Ricinusgloboiden konnte GRAM[2]) außer den von PFEFFER angegebenen Stoffen noch Bernsteinsäure nachweisen; apfelsaures Mg und Ca enthalten nach GRAM die Umbelliferenproteinkörner neben Phosphat im Globoid. Blau oder rot gefärbte Proteinkörner sind bei Getreidearten nachgewiesen [KRAUSE, WAAGE[3])]; im Stiele der Keimblätter von Vicia und Ervum sollen nach einer älteren zweifelhaften Angabe[4]) durch Chlorophyll tingierte Aleuronkörner vorkommen.

Bemerkt sei, daß die vereinzelt in verschiedenen Organen von MOLISCH, WAKKER, MIKOSCH[5]) nachgewiesenen „geformten Eiweißkörper" „Rhabdoide" etc. mit Proteinkörnern und Reserveprotein wohl kaum etwas zu tun haben dürften.

Die Eiweißstoffe der Aleuronkörner versuchte VINES[6]) zuerst in ihrer Beschaffenheit zu erforschen und nahm an, daß das Kristalloid aus Vitellin, die Grundsubstanz der Körner aus Hemialbumose und Myosin bestehe. Es ist auch an die Darstellung und Analyse der Eiweißkristalle (Vitellin), der Paranuß und des Kürbissamens durch DRECHSEL[7]) und GRÜBLER[8]) zu erinnern (vgl. p. 5). Die Annahme von Albumosen, zu der auch MARTIN[9]) bei der Untersuchung der Samen von Abrus precatorius kam, ist jedoch zweifelhaft, indem, wie PALLADIN gezeigt hat, das Vitellin selbst bei Lupinus viele Ähnlichkeiten mit Albumosen aufweist. Ebenso ist MARTINS „Paraglobulin" eine fragliche Substanz. VINES und GREEN[10]) gaben sodann ein dem Serumalbumin ähnliches Pflanzenalbumin an.

Die umfassenden Untersuchungen von TSCHIRCH und KRITZLER[11]) haben nun gezeigt, daß globulinartige Eiweißstoffe in der Tat den Haupt-

1) J. H. WAKKER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XIX, p. 453 (1888); Bot. Centr., Bd. XXXIII, p. 361 (1888). Ferner F. WERMINSKI, Ber. bot. Ges., Bd. VI, p. 199 (1888); F. LÜDTKE, Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 282 (1889); Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXI, p. 62 (1889); GODFRIN, Ann. sc. nat. (6), Tome XIX, p. 5 (1884). — Über Präparation der Aleuronkörner vgl. POULSEN, Rev. gén. Botan., Tome II, p. 547 (1890); P. GROOM, Ann. of Bot., Vol. VII, p. 387 (1893). Abweichende Angaben bei BELZUNG, Journ. de Bot., Tome V, p. 85 (1891); RENDLE, Ann. of Bot., Vol. II, p. 161 (1888). — 2) B. GRAM, Just bot. Jahresber., 1901, Bd. II, p. 373; Landw. Versuchst., Bd. LVII, p. 257 (1903). — 3) KRAUSE, Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 50; TH. WAAGE, ibid., p. 611. — 4) G. v. BECK, Wien. Akad., 9. Mai 1878; Bot. Ztg., 1878, p. 442. — 5) MOLISCH, Ber. bot. Ges., Bd. III, p. 195 (1885) für Epiphyllum; auch CHMIELEWSKY, Bot. Centr., 1887, No. 29, p. 117; WAKKER, Just bot. Jahresber., 1889, Bd. I, p. 596 (Knollen von Tecophilea); C. MIKOSCH, Ber. bot. Ges., Bd. VIII, p. 33 (1890) (Blätter von Oncidium). — 6) FOSTER, Proc. roy. Soc., 1878, No. 191; VINES, ibid., 1880, p. 387. — 7) DRECHSEL, Journ. prakt. Chem. (2), Bd. XIX, p. 331 (1879). — 8) GRÜBLER, ibid., Bd. XXIII, p. 97 (1881); RITTHAUSEN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. VI, p. 566 (1882) gab für das Klebermehl der Aleuritessamen 73,11 Proz. Eiweiß und 11,39 Proz. Asche an. — 9) MARTIN, Journ. of physiol., Vol. VI, p. 336; Proc. Roy. Soc., Vol. XLII, p. 331 (1887). — 10) VINES u. GREEN, Proc. Roy. Soc., Vol. LII, p. 130 (1893); GREEN, ibid., Bd. XL, p. 28 (1886). — 11) TSCHIRCH u. H. KRITZLER, Ber. pharm. Ges., Bd. X, Heft 6 (1900); H. KRITZLER, Mikrochem. Untersuch. üb. d. Aleuronkörner. Bonn 1900.

bestandteil der Proteinkörner ausmachen. In 19—20 Proz. NaCl sind die Körner samt Kristallen und Globoiden vollständig löslich; in konzentriertem $MgSO_4$ sind Kristalle und Globoide unlöslich; in konzentriertem Ammonsulfat lösen sich nur die Globoide, nicht aber Kristalle und Grundsubstanz. Die Kristalloide sollen den beiden genannten Autoren zufolge aus mindestens zwei differenten, aber sehr nahe verwandten globulinartigen Proteinen bestehen. Auch die Globoide enthalten Globulin, sollen aber durch Bindung mit Ca und Mg den Eiweißcharakter verloren haben.

Die eingehendsten und besten Arbeiten aus neuerer Zeit über die Reserveproteide der Samen hat KÜHNES Schüler CHITTENDEN in Gemeinschaft mit OSBORNE, CAMPBELL und VOORHEES[1]) geliefert, wodurch die von HOPPE-SEYLER schon angedeuteten Grundlagen ihren Ausbau erfuhren. Die drei wichtigsten Gruppen von Samenproteiden, welche diese Arbeiten unterscheiden ließen, sind: Albumine, Vitelline und alkohollösliche Proteide.

Ein von OSBORNE als Leukosin bezeichnetes Albumin ist in kleiner Menge bei Gräsern sehr verbreitet. Das Leukosin des Weizens koaguliert bei 52°, ist durch Sättigung mit NaCl oder $MgSO_4$ aus seiner wässerigen Lösung fällbar. Das Weizenkorn enthält 0,3—0,4 Proz. Leukosin. Leukosin enthält 53,02 Proz. C, 16,8 Proz. N, 1,28 Proz. S.

Die Hauptproteide der Samen sind unstreitig die von OSBORNE und CHITTENDEN als „Globuline“ (nach WEYLS Vorgang) bezeichneten Stoffe, in welchen wir die eigentlichen Reserveeiweißstoffe der Samen zu erblicken haben. Man wird sie vielleicht am besten als „Phytovitelline“ bezeichnen. Ihre Eigenschaften sind denjenigen tierischer Globuline so ähnlich, daß CHITTENDEN und OSBORNE sie geradezu als pflanzliche Globuline ansprachen, nur ihre häufig sehr ausgeprägte Kristallisationsfähigkeit zeichnet sie vor den tierischen Globulinen aus. Dazu ist allerdings in letzter Zeit noch ein Bedenken gekommen, indem es WIMAN[2]) gelang, nachzuweisen, daß das Legumin 0,35 Proz. Phosphor enthält und daß es bei der Pepsinverdauung wie das Milchkasein und die tierischen Vitelline ein „Pseudonuklein“ oder „Paranuklein“ von 1—1,83 Proz. Phosphorgehalt liefert. Auch WEISS[3]) hat angegeben, daß die „pflanzlichen Globuline“ in phosphorhaltige Produkte und Albumose gespalten werden. Demgegenüber hält OSBORNE[4]) noch in neuester Zeit daran fest, daß die Reserveproteide der Samen als phosphorfreie echte Globuline aufzufassen seien. Sollte es sich in der Folge bewahrheiten, daß die Phytovitelline den tierischen Vitellinen sich auch chemisch an die Seite reihen, so wäre eine sehr interessante biologische Parallele zwischen der Jugendernährung tierischer und pflanzlicher Organismen eröffnet. Das von WEYL unterschiedene „Myosin“ hat sich in den Untersuchungen von PALLADIN als eine in Kochsalz unlösliche Phytovitellin-Kalkverbindung herausgestellt.

CHITTENDEN und OSBORNE gelang es, eine sehr bedeutende Anzahl von Phytovitellinen darzustellen und zu unterscheiden. Eines der verbreitetsten Vitelline stellt das Edestin dar. Dieses gut kristallisierbare, erst bei Temperaturen nahe an 100° koagulierende, durch Sättigen mit

---

1) Die im Americ. chemic. Journ. und Journ. of the Americ. chem. society erschienenen Arbeiten finden sich in dankenswerter Weise gesammelt und übersetzt vor in v. GRIESSMAYER, Die Proteide der Getreidearten, Hülsenfrüchte und Ölsamen. Heidelberg 1897. — 2) WIMAN, Malys Jahresber. f. Tierchem., Bd. XXVII, p. 21 (1897). — 3) K. WEISS, Bot. Centr., Bd. LXXXVII, p. 13 (1901). — 4) OSBORNE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVI, p. 130 (1902).

NaCl nicht fällbare Proteid ist vorhanden in den Aleuronkörnern der Gräser (Mais, Weizen, Gerste, Roggen enthielten hiervon 0,7—1,5 Proz.) in dem Nährgewebe von Cocos, Cannabis, Ricinus, Cucurbita, Linum, wahrscheinlich auch Helianthus[1]); auch das „Avenalin" aus Hafer ist dem Edestin sehr ähnlich, im Gossypiumsamen kommt gleichfalls Edestin[2]) vor. Edestin enthält 18,5—18,8 Proz. N und 0,76—0,87 Proz. Schwefel; über Phosphorgehalt ist bisher nichts angegeben. Gut bekannt sind ferner die Phytovitelline der Leguminosensamen. Phaseolus multiflorus enthält zwei derartige Reserveproteide; Phaseolin [20 Proz.[3])] ist aus der Lösung in 10 Proz. NaCl durch viel Wasser fällbar, in Wasser unlöslich, auszusalzen durch Ammonsulfat, nicht aber durch $MgSO_4$ oder NaCl, enthält 16,5 Proz. N, koaguliert bei 95°. Das zweite „Globulin" Phaselin fällt bei der Dialyse später aus als das Phaseolin. Das von BRACONNOT und von LOEWENBERG[4]) studierte Legumin[5]) ist das Hauptproteid von Pisum und Vicia; es ist in über 5-proz. NaCl-Lösungen löslich, in verdünnteren immer weniger; durch NaCl- oder $MgSO_4$-Sättigung ist es nicht fällbar. Die Biuretprobe wird allmählich karminrot.

Phaseolin	54,58 % C	6,84 % H	16,48 % N	0,56 % S	? % P
Phaselin	51,6	7,02	14,65	0,49	?
Legumin	52,15	6,96	17,98	0,43	0,35

Phaseolus radiatus enthält gleichfalls Phaseolin. Das „Vignin" aus Vigna catjang ist dem Legumin ähnlich, doch hiervon different[6]).

Unter dem Namen „Conglutin" wurden, wie OSBORNE nachgewiesen hat[7]), früher sehr verschiedene Proteide zusammengefaßt. Die Benennung behielt OSBORNE für das Lupinus-Proteid bei[8]). Bestimmt verschieden hievon ist das schön kristallisierbare Paranuß-Proteid (Excelsin). Auch das früher als Conglutin geführte Proteid der Mandel- und Pfirsichsamen ist eine andere Substanz, für welche OSBORNE und CAMPBELL die alte PROUSTsche Bezeichnung „Amandin" beibehalten[9]). Als Corylin führen OSBORNE und HARRIS[10]) das Proteid der Haselnuß, mit welchem die als Juglansin bezeichneten Proteide der Juglans-Arten die größte Ähnlichkeit besitzen, und sich nur durch ihren geringeren Gehalt an NH_3-Stickstoff hiervon unterscheiden lassen. Sehr gute Dienste bei der immerhin oft schwierigen Unterscheidung der einzelnen Phytovitelline, bezüglich welcher auf die zitierten Arbeiten von CHITTENDEN, OSBORNE und ihrer Mitarbeiter verwiesen werden muß,

1) OSBORNE u. CAMPELL, Journ. Amer. chem. Soc., Vol. XIX, p. 487 (1897). Über die Löslichkeit des Edestin in verschiedenen Neutralsalzlösungen vgl. OSBORNE u. HARRIS, ref. Biochem. Centr., Bd. II, Ref. 465 (1904). — 2) OSBORNE u. VORHEES, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XVI, p. 778 (1894). — 3) Entdeckt 1884 von RITTHAUSEN. OSBORNE, Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 875 u. 1049. — 4) P. LOEWENBERG, Pogg. Annal., Bd. LXXVIII, p. 327 (1849). — 5) Über Legumin und seine Begleitstoffe: OSBORNE u. CAMPBELL, Übersetzung in Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., Bd. II, p. 160, 450, 584 (1899); Chem. Centr., 1898, Bd. II, p. 40. Über Soja hispida, welche das ähnliche Glycynin enthält: Chem. Centr., 1898, Bd. II, p. 363 und eine ältere Arbeit von E. MEISSL u. BÖCKER, Mon. Chem., Bd. IV, p. 349 (1883). — 6) OSBORNE u. CAMPBELL, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XIX, p. 494 (1897). — 7) OSBORNE u. CAMPBELL, ibid., Bd. XVIII, p. 609; Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 436. — 8) Vgl. OSBORNE u. CAMPBELL, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XIX, p. 454 (1897); GRIESSMAYERS Übersetzung in Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., Bd. II, p. 357 (1899); CAMPANI u. GRIMALDI, Chem. Centr., 1888, Bd. II, p. 1550. — 9) Hierzu BOULLAY, Ann. chim. phys. (II), Tome VI, p. 406 (1817). — 10) OSBORNE u. HARRIS, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXV, p. 848 (1903).

hat OSBORNE und HARRIS[1]) die Feststellung der Fällungsgrenzen beim Eintragen von Ammoniumsulfat erwiesen, eine Methode, welche nach HOFMEISTER als überaus wichtig für die Charakterisierung der natürlichen Eiweißstoffe zu gelten hat.

TSCHIRCH und KRITZLER haben versucht, die von OSBORNE festgestellten Charaktere der einzelnen Samenproteide mikrochemisch zu verwerten, und fanden, daß man Excelsin und Amandin durch ihre Löslichkeitsverhältnisse auch mikroskopisch gut erkennen kann. Bei Foeniculum soll es sich nach TSCHIRCH um das gewöhnliche Edestin als Hauptproteid der Aleuronkörner handeln. Erwähnt sei noch, daß die Löslichkeit in Salzlösungen bei den Aleuronkörnern abnimmt, wenn die Samen mehrere Jahre hindurch aufbewahrt werden. Dies war sehr ausgeprägt bei Myristica surinamensis der Fall. Möglicherweise stehen dergleichen Veränderungen mit dem Verluste der Keimfähigkeit in Beziehung[2]).

Die alkohollöslichen Proteide sind der Hauptbestandteil des Klebers der Gramineensamen. Schon die älteren Forscher[3]) wußten, daß der Kleber (den sie aber mehrfach von anderen pflanzlichen Proteinen nicht unterschieden), partiell in Alkohol löslich sei.

Analysen der Kleberproteide lieferten MULDER, BOUSSINGAULT u. a.[4]). TADDEI[5]) nannte den in Alkohol löslichen Teil „Gliadin“ oder Pflanzenleim, den Rückstand „Zymom“. DUMAS und CAHOURS unterschieden noch eine dritte Fraktion, welche sich aus dem Extrakt mit heißem verdünnten Alkohol beim Erkalten abscheidet, als „Kasein“. Nach SAUSSURE sollte in der Mutterlauge vom Pflanzenleim noch ein „Mucin“ enthalten sein. Auch RITTHAUSEN unterschied später vier Fraktionen des Klebers als Gliadin (Pflanzenleim), Glutenfibrin, Glutenkasein und Mucedin. Das Glutenkasein RITTHAUSENS ist identisch mit TADDEIS Zymom, LIEBIGS Pflanzenfibrin und BERZELIUS unlöslichem Pflanzenalbumin, und bleibt bei Behandlung des Klebers mit kaltem verdünnten Weingeist ungelöst zurück; RITTHAUSEN gab selbst die variable Zusammensetzung dieser Präparate zu.

Die übrigen RITTHAUSENschen Kleberproteide sind in kaltem 60—80-proz. Weingeist löslich. Eine quantitative Trennung derselben war RITTHAUSEN nicht möglich. Das Glutenfibrin ist in sehr starkem Alkohol viel löslicher als die beiden anderen Fraktionen, von welchen das Mucedin wiederum durch seine geringere Löslichkeit in starkem Alkohol vom Gliadin getrennt wurde; auch fällte RITTHAUSEN das Mucedin aus der essigsauren Lösung mit Alkalilauge aus und trennte es so vom Gliadin. Obwohl gegen die RITTHAUSENschen Präparate starke Bedenken obwalten, ist jedoch seine Auffassung noch nicht definitiv

---

1) OSBORNE u. HARRIS, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXV, p. 837. — 2) Grenzen der Keimfähigkeit von Grassamen: A. BURGERSTEIN, Zoolog.-bot. Ges. Wien, Bd. LI, p. 645 (1902). Mikroskopische Untersuchung von Getreidekörnern aus altägyptischen Gräbern: E. GAIN, Compt. rend., Tome CXXXII, p. 1248 (1901); C. BRAHM u. J. BUCHWALD, Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm., Bd. VII, p. 12 (1904). — 3) Ältere Litt. über Kleber: CANDOLLE, Physiologie, Bd. I, p. 301; TREVIRANUS, Physiologie, Bd. II. p. 39; CADET, Ann. chim., Tome XLI, p. 315 (1802); PROUST gab den Kleber von verschiedenen Samenfrüchten und Blättern an; FABRONI unterschied ihn nicht einmal von Hefe (vgl. DAVY, Agrik.-Chem. (1814), p. 95, 148). Historische Daten ferner bei M. O'BRIEN, Ann. of Bot., Vol. IX, p. 172 (1895). RITTHAUSEN, Eiweißkörper etc. (1872), p. 1. — 4) BOUSSINGAULT, Ann. chim. phys. (2), Vol. LXV, p. 301 (1837); MULDER, Berzelius' Jahresber., Bd. XXV, p. 577 (1846). — 5) TADDEI, Schweigg. Journ., Bd. XXIX, p. 514.

widerlegt. Besonders die Verschiedenheit von Glutenfibrin und Mucedin wurde angegriffen [GÜNSBERG, MARTIN, OSBORNE[1]] und man ging auf die alte TADDEIsche Auffassung zurück, daß nur zwei Proteide im Kleber zu unterscheiden seien; auch KJELDAHL vertrat eine derartige Auffassung, während O'BRIEN[2]) wieder eine Reihe von Kleberproteiden unterscheiden wollte. In letzter Zeit versuchten MORISHIMA und SCHMIEDEBERG[3]) zu zeigen, daß der Kleber nur aus einer einzigen Eiweißsubstanz bestehe, dem „Artolin“. Doch haben KOSSEL und KUTSCHER[4]) darauf hingewiesen, daß Lysin nur aus dem alkoholunlöslichen Glutenkasein als Spaltungsprodukt zu erhalten sei, nicht aber aus den alkohollöslichen Kleberstoffen. KUTSCHER[5]) gab ferner an, daß unter den alkohollöslichen Fraktionen das Glutenfibrin dadurch ausgezeichnet sei, daß es sehr viel Tyrosin und weniger Glutaminsäure liefert; Gliadin und Mucedin wären nach KUTSCHER jedoch als identisch zu betrachten und als Gliadin zusammenzufassen. Dieses Proteid liefert bei der Hydrolyse viel Glutaminsäure.

Nach KUTSCHER gaben 100 Teile

		Ammoniak	Histidin	Arginin	Lysin	Tyrosin	Glutamins.
		%	%	%	%	%	%
(in A. unlösl.)	Glutenkasein	2,64	1,56	4,54	2,0	2,75	9,00
in 60% kalt. A. wenig l.	Glutenfibrin	3,89	1,53	3,05	—	4,43	13,07
in 60% kalt. A. leicht lösl. Gliadin KUTSCHERS	Mucedin	4,23	0,43	3,13	—	2,35	19,81
	Gliadin	4,1	1,20	2,75	—	2,09	18,54

An diese Kontroverse knüpft sich auch die wohl gleichfalls noch unentschiedene Frage, ob diese Proteide ein Gemenge von Zerfallsprodukten eines nativen Eiweißstoffes seien, oder ob sie schon im Samen zugegen sind.

WEYL und BISCHOFF[6]) warfen zuerst die Frage auf, ob nicht ähnlich wie bei der Fibringerinnung des Blutes durch Fermentwirkung bei Behandeln des Mehles mit Wasser eine „kleberbildende Substanz“ in Kleber übergeführt werde; KJELDAHL, sowie MARTIN schlossen sich später dieser Ansicht an, wogegen JOHANNSEN[7]), O'BRIEN, BALLAND[8]) die Meinung vertraten, daß die Kleberproteide im Samen präexistieren. Die Versuche von OSBORNE und VORHEES haben gezeigt, daß ein vom Gliadin durch Alkoholextraktion befreites Mehl keinen Kleber mehr zu bilden vermag; andererseits bildete auch Gliadin, mit Maisstärke gemischt, keinen kleberhaltigen Teig. Setzt man aber Gliadin zu Mehl zu, so wird ein viel zäherer Teig als sonst aus dem Mehl erhalten, und man kann das zugesetzte Gliadin wieder vollständig im Kleber auffinden. Diese Versuche können wohl beweisen, daß das Gliadin zur Kleber-

1) GÜNSBERG, Journ. prakt. Chem., Bd. LXXXV, p. 213; OSBORNE bei GRIESSMAYER, l. c., p. 127. — 2) M. O'BRIEN, Ann. of Bot., Vol. IX, p. 172 (1895). — 3) MORISHIMA, Arch. exp. Path., Bd. XLI, p. 345 (1898). — 4) KOSSEL u. KUTSCHER, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXI, p. 212 (1900). — 5) KUTSCHER, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXVIII, p. 133 (1903). — 6) TH. WEYL u. BISCHOFF, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 367 (1880). — 7) W. JOHANNSEN, Chem. Centr., 1888, Bd. II, p. 1369; Bot. Centr., Bd. XXXIX, p. 22 (1889); Compt. rend., Carlsberg, Tome II, Heft 5, p. 199 (1888). — 8) BALLAND, Compt. rend., Tome CXVI, p. 202 (1893).

bildung allein nicht hinreicht, doch wird die Enzymtheorie dadurch weder widerlegt noch bestätigt.

Die Aleuronzellen der Gramineensamen werden übrigens, wie MEYER[1]) und JOHANNSEN besonders nachgewiesen haben, nur fälschlich „Kleberzellen" genannt, nachdem sie keine Spur Kleberproteide enthalten, sondern letztere nur im Mehlendosperm enthalten sind.

CHITTENDEN und OSBORNE[2]) isolierten aus Mais, das in warmem verdünnten Alkohol lösliche Zein, einen C-reichen Eiweißstoff (55,4 Proz. C), welcher bei der Hydrolyse viel Leucin, Glutaminsäure und Tyrosin gab. Als Maisin haben DONARD und LABBÉ[3]) ebenfalls alkohollösliche Proteide aus Mais beschrieben, welche sie durch Amylalkoholextraktion gewannen; doch ist es noch zweifelhaft, inwieweit es sich um präexistierende Eiweißstoffe handelt. Die Benennung „Maisin" wäre besser vermieden worden, nachdem OSBORNE bereits ein das Maisedestin begleitendes Globulin aus Mais als „Maysin" beschrieben hat. Weizen- und Roggengliadin scheinen nach OSBORNE identisch zu sein. OSBORNES Gliadin ist leicht löslich in 70—80-proz. Alkohol, löslich in sehr verdünnten Säuren und Alkalien, und daraus durch Neutralisation fällbar; mit destilliertem Wasser eine opalescente Flüssigkeit bildend. Nach TELLER[4]) ist das Gliadin auch in Kochsalzlösungen etwas löslich. Roggen und Weizen liefern etwa 4 Proz. Gliadin. Das alkohollösliche Proteid der Gerste hat abweichende Eigenschaften, und wurde von OSBORNE[5]) als „Hordein" beschrieben. Als Analysenzahlen gab OSBORNE für

Weizengliadin	52,72 % C	6,86 % H	17,66 % N	1,14 % S	21,62 % O
Roggengliadin	52,75	6,84	17,72	1,21	21,48
Weizenglutenin	52,34	6,83	17,49	1,08	22,26
Hordein	54,29	6,80	17,21	0,83	20,87

Über Kleberbestimmung in verschiedenen Getreidesorten hat FLEURENT[6]) zahlreiche Angaben gemacht. Nach VANDEVELDE und LEPERRE[7]) kann man auch durch Kneten eines Teiges (25 g Wasser, 50 g Mehl) aus Mehl in strömendem Wasser das Produkt bis zur Gewichtskonstanz auswaschen und dann trocknen und wägen. Dieses Verfahren mag allerdings nur für gewisse praktische Zwecke größeren Wert haben, FLEURENT fand in 100 g Mehl aus

Roggen	8,26 g Kleber
Mais	10,63 „ „
Reis	7,86 „ „
Gerste	13,82 „ „
Buchweizen	7,26 „ „

Über Differenzen im Klebergehalte des Getreides nach Korngröße, Rasse, Düngung etc. sind die Angaben von BESELER und MAERCKER[8]), sowie von GATELLIER und L'HOTE[9]) zu vergleichen.

1) A. MEYER, Just bot. Jahresber., 1887, Bd. II, p. 557. — 2) R. H. CHITTENDEN u. OSBORNE, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 92 u. 436 (1892); OSBORNE, Journ. Amer. chem. Soc., Vol. XIX, p. 525 (1897). — 3) DONARD u. LABBÉ, Compt. rend., Tome CXXXV, p. 744 (1902); Tome CXXXVII, p. 264 (1903). — 4) G. L. TELLER, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 390. — 5) OSBORNE, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XVII, p. 539 (1895). — 6) E. FLEURENT, Compt. rend., Tome CXXIII, p. 327 (1896); Tome CXXVI, p. 1374 (1898); Tome CXXXIII, p. 944 (1901); Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 849. — 7) A. VANDEVELDE und LEPERRE, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 71. — 8) A. BESELER u. A. MAERCKER, Just bot. Jahresber., 1887, Bd. I, p. 159. — 9) E. GATTELIER u. L. L'HOTE, Compt. rend., Tome CVIII, p. 859, 1018, 1064 (1889); J. KÖNIG u. P. RINTELEN, Zeitschr. Untersuch. Nahr.- u. Genußm., Bd. VIII, p. 401 (1904).

Albumosen hat OSBORNE bei seinen Untersuchungen insbesondere in verschiedenen Samen weit verbreitet nachgewiesen, doch stets in geringer Menge; dieselben dürften zum größten Teile nicht präformiert vorkommen, sondern bei der Präparation entstanden sein. Über die Unterscheidung von den an Albumosen erinnernden Gliadinen sind die Angaben von OSBORNE zu vergleichen[1]. In sehr geringer Menge fand MACK[2]) einen als echtes Pepton anzusprechenden Eiweißstoff in ruhenden Samen von Lupinus luteus. Ältere Angaben über Pepton oder Albumosen in Samen sind zweifelhaft.

Über die Spaltungsprodukte, welche bei der Hydrolyse von Samenproteiden erhalten werden, wurde großenteils schon gelegentlich der Darlegung der allgemeinen Chemie der pflanzlichen Eiweißstoffe berichtet. CHITTENDEN und HARTWELL[3]), sowie NEUMEISTER[4]) untersuchten die peptischen und tryptischen Verdauungsprodukte der Phytovitelline. Pepsin spaltet die Reserveproteide der Samen leicht. Die entstehenden Albumosen wurden von NEUMEISTER als Vitellosen bezeichnet. Die Säurehydrolyse der Phytovitelline liefert viel Diaminosäuren [SCHULZE[5])]. HAUSMANN[6]) erhielt aus kristallisiertem Hanfedestin 18,53 Proz. N. davon 10,25 Proz. Ammoniak-N, 38,15 Proz. Diamino-N und 54,99 Proz. Monamino-N. Bei dem Abbau des Legumin durch Barythydrat erhielt BLEUNARD[7]) Tyrosin, Alanin, Aminovaleriansäure. Die bei der Hydrolyse von Edestin aus Cucurbita und Conglutin aus Lupinen auftretenden Aminosäuren hat SCHULZE[8]) untersucht, jene aus Conglutin auch SIEGFRIED[9]). Über die außerordentlich geringen Mengen von verschiedenen Aminosäuren und Diaminosäuren, welche sich in ungekeimten Samen frei vorfinden, sind die Angaben von SCHULZE und CASTORO[10]) zu vergleichen.

Auch die Nukleoproteide der Samen waren Gegenstand einiger Untersuchungen. Genauer bekannt sind allerdings nur Spaltungsprodukte hiervon, und zwar einige Nukleinsäuren. Dieselben lassen sich reichlich aus Grasembryonen gewinnen, und OSBORNE[11]) konnte etwa ein Drittel der gesamten Nukleinsäuren aus (entfetteten) Weizenembryonen schon durch einfache Wasserextraktion gewinnen. PETIT[12]) stellte ein Nukleinpräparat aus Hordeum-Embryonen dar. Dasselbe lieferte bei der Analyse folgende Zahlen: 43,18 Proz. C, 6,64 Proz. H, 12,86 Proz. N, 1,11 Proz. P, 6,2 Proz. Asche, 3,2 Proz. SiO_2, 0,195 Proz. Eisen. Es soll fast das gesamte Eisen des Gerstensamens iu der Nukleinsäure gebunden vorkommen. Sehr eingehend hat OSBORNE die Nukleinsäure aus Weizenembryonen (Triticonukleinsäure) studiert, für die er die Formel $C_{41}H_{61}N_{16}P_4O_{31}$ aufstellt. Sie ist schwerer in Wasser löslich als tierische Nukleinsäuren, bildet leicht lösliche Alkalisalze und liefert bei der hydrolytischen Spaltung Adenin und Guanin, Ammoniak, Uracil; sie soll ferner

1) OSBORNE, Amer. chem. Journ., Vol. XIX, p. 236 (1897). — 2) W. R. MACK, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 259 (1904). Vgl. auch TH. BOKORNY, Pflüg. Arch., Bd. LXXX, p. 48 (1900). — 3) R. H. CHITTENDEN u. J. A. HARTWELL, Journ. of Physiol., Vol. XI, p. 434 (1890). — 4) R. NEUMEISTER, Zeitschr. Biolog., Bd. V, p. 402 (1887). — 5) E. SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 435 (1896). — 6) W. HAUSMANN, ibid., Bd. XXIX, p. 136 (1900). — 7) A. BLEUNARD, Compt. rend., Tome XC, p. 1080 (1880). — 8) E. SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IX, p. 63 (1885). — 9) M. SIEGFRIED, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 419 (1891). — 10) E. SCHULZE u. N. CASTORO, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLI, p. 455 (1904). — 11) TH. B. OSBORNE u. J. F. HARRIS, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVI, p. 85 (1902). — 12) P. PETIT, Compt. rend., Tome CXV, p. 246; Tome CXVI, p. 995 (1892).

drei Pentosengruppen und keine Hexosengruppe enthalten. Wenn die gepulverten Embryonen nicht frisch verarbeitet wurden, war die Ausbeute an unveränderter Nukleinsäure eine bedeutend geringere. Außer dieser Nukleinsäure fanden OSBORNE und CAMPBELL[1]) im Weizenembryo noch Leukosin (10 Proz.), ein Globulin (5 Proz.) und zwei Proteosen (3 Proz.). Das Weizenleukosin dürfte vor allem im Embryo lokalisiert sein.

Über die Menge der in Samen enthaltenen Nukleoproteide hat man versucht, Aufschluß zu erhalten durch die Bestimmung des Stickstoffes, Phosphors und Schwefels in dem durch Pepsinsalzsäure „unverdaulichen" Anteil des Materials. KLINKENBERG[2]) führt folgende für verschiedene Futtermittel bestimmte Werte an:

	Gesamt-N	Cu fällbarer N	unverdaul. N	Nuklein-P
		in Proz. der Trockensubstanz		
Mohnkuchen	6,226	5,822	0,706	0,0707
Sesamkuchen	6,331	6,234	0,406	0,0481
Sojabohne	6,296	5,696	0,270	—
Erdnußkuchen	7,575	7,231	0,345	0,0361
Coprakuchen	3,382	3,154	0,254	0,0335
Rapskuchen	5,302	4,625	0,677	0,0676
Baumwollsamenkuchen	6,714	6,423	0,583	0,0670
Reismehl	1,980	1,840	0,409	0,0402

STUTZER[3]) gab folgende Zahlen:

	% Gesamt-N	Hiervon unverdaulich	Von 100 Teil. N unverdaul. N
Reisfuttermehl	2,106	0,326	15,6
Palmkuchen	2,520	0,378	15,0
Baumwollsaatkuchen	7,401	0,542	7,3
Kokoskuchen	3,549	0,294	8,2
Rapskuchen	5,443	0,550	10,2
Erdnuß	8,132	0,363	4,5
Lupine	7,839	0,066	0,8
Malzkeime	4,167	0,382	9,2
Steinnuß	0,619	0,082	13,3

AMTHOR[4]) untersuchte das Nuklein der Vitissamen während der Reife der Beeren und fand:

	Ä. A. löslicher Phosphor		Mit verd. HCl extrahierb. Phosphor		Nuklein Phosphor
Am 6. September verhielt sich wie	1	:	9,4	:	1,1
„ 30. „ „ „ „	1	:	10	:	0,9
„ 30. Oktober „ „ „	1	:	9,4	:	0,8

wenn die in Äther-Alkohol lösliche Phosphormenge gleich 1 gesetzt wurde.

Gegen diese Methoden lassen sich natürlich gewichtige Einwände erheben, da weder die Nukleine durch Pepsin-HCl unangreifbar sein müssen, noch der gesamte P und N, den man als „unverdaulich" bestimmt, aus Nukleoproteiden stammen muß. Übrigens zeigen sich in den angeführten Tabellen auch manche Widersprüche im Verhältnisse des unverdaulichen N und „Nukleinphosphor".

1) TH. B. OSBORNE u. G. F. CAMPBELL, Journ. Americ. Chem. Soc., Vol. XXII, p. 379 (1900). — 2) W. KLINKENBERG, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VI, p. 155 (1882). — 3) A. STUTZER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XI, p. 207 (1887). — 4) C. AMTHOR, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IX, p. 138 (1885).

§ 2.

Methodische und quantitative Ermittlungen.

Als das schonendste Verfahren zur Bestimmung der Reserveproteide in Samen darf wohl die Extraktion mit 10 Proz. Kochsalz bezeichnet werden, welche OSBORNE und seine Mitarbeiter verwendeten und auf Grund deren sie zahlreiche approximativ geltende quantitative Angaben lieferten. Dieses Verfahren, wie das ältere RITTHAUSENsche Verfahren (Ausziehen mit verdünnter Kalilauge und Fällen mit Essigsäure) wird in der Untersuchungspraxis, welcher wir die meisten zahlenmäßigen Ermittlungen über Samenproteide verdanken, nicht angewendet, sondern meist die von STUTZER [1]) herrührende Fällung der Eiweißstoffe aus dem Material mit Kupferhydroxyd.

1 g Substanz wird durch ein 1-mm-Sieb gebracht, in einem Becherglase mit 100 ccm Wasser zum Sieden erhitzt (bei stärkehaltigen Substanzen wird 10 Min. im Wasserbade erwärmt), sodann 0,3—0,4 g aufgeschlämmtes $Cu(OH)_2$ zugesetzt. [Zur Herstellung des $Cu(OH)_2$ löst man nach FASSBENDER [2]) 100 g $CuSO_4$ in 5 Liter Wasser, setzt 2,5 ccm Glyzerin zu, fällt mit einer genügenden Menge NaOH, welche man auf 1,5 Liter verdünnt hat; man läßt auf dem Filter abtropfen, verreibt hieraus in einer Schale mit Wasser (1 Liter Wasser + 5 ccm Glyzerin) und wäscht das Alkali gänzlich aus.] Nach dem Erkalten wird filtriert und im ausgewaschenen Rückstande der N nach KJELDAHL bestimmt. Enthielt das Material viel Phosphor, so hat man vor dem Cu-Zusatze einige Kubikcentimeter Alaunlösung zuzufügen. Die in der Praxis (nach dem Vorschlage von HENNEBERG) übliche Berechnung des Eiweiß durch Multiplikation des erhaltenen N mit 6,25 hat die fehlerhafte Voraussetzung, daß die Samenproteide gerade 16 Proz. N enthalten. RITTHAUSEN [3]) schlug auf Grund besserer Erfahrungen vor, bei der Analyse von Getreide und Hülsenfrüchten (18,2 Proz. N) den Faktor 5,7 zu benutzen, für Ölsamen 5,5.

Im Anschlusse folgt eine Reihe von Eiweißbestimmungen in Samen, welche allerdings meist nach der landläufigen Berechnung des „Rohprotein“ gewonnen sind, daher in ihrer Richtigkeit sehr schwanken, und im wissenschaftlichen Gebrauche nur mit Kritik und Vorsicht anzuwenden sind.

	Wassergehalt des Mater. %	Rohprotein %	Autor
Coniferae: Picea excelsa	7,82	18,67	JAHNE, Just botan. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 44.
Larix europaea	·	7,41	E. SCHULZE, Landw. Versuchst., 1901, p. 267.
Pinus silvestris	·	40,5	E. SCHULZE, Landw. Versuchst., 1901, p. 267.
„ maritima	·	22,4	E. SCHULZE, Landw. Versuchst., 1901, p. 267.
„ Laricio	9,66	16,95	JAHNE, l. c.

1) A. STUTZER, Journ. f. Landwirtsch., Bd. XXVIII, p. 103, 435 (1880); Bd. XXIX, p. 473; Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 251 (1880); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IX, p. 211 (1885). Keine Bedeutung besitzt gegenwärtig mehr das Verfahren von BEHREND (1884) mit Ferriacetat. Ein Vergleich der Bestimmungsmethode mit Pb und Cu findet sich bei BÖHMER, Landw. Versuchst., Bd. XXVIII, p. 250. Vgl. ferner SCHULZE, Landw. Jahrb., Bd. VI, p. 157; Versuchst., Bd. XXIV, p. 358; SCHULZE u. BARBIERI, ibid., Bd. XXVI, p. 213 (1881). — 2) G. FASSBENDER, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 1821 (1880). — 3) RITTHAUSEN, Landw. Versuchst., Bd. XLVII, p. 391 (1896). Vgl. auch E. SCHULZE, ibid., Bd. XXXIII, p. 124 (1887).

	Wassergehalt des Mater. %	Rohprotein %	Autor
Coniferae: Pinus Cembra	·	7,21	SCHULZE, l. c.
Pinus Cembra		3,52	„Legumin und Globulin": SCHUPPE, Arch. Pharm., Bd. CCXVII, p. 460 (1880).
Torreya nucifera, geschält	·	7,69	KELLNER, Jahr. Agrik.-Chem., 1886, p. 357.
Palmae: Elaeeis guineensis	·	9,18	} KÖNIG, Zusamms. d. menschl. Nahr.-
Cocos nucifera	·	10,31	} u. Genußm. (1889), p. 431 ff.
„ „		4,6	Edestin KIRKWOOD, Chem. C., 1902, Bd. II, p. 1365.
Phoenix dactylifera	10,70	4,4	GEORGES, Journ. pharm. chim., (5), Bd. III, p. 632 (1881).
Phytelephas macrocarp.	·	7,31	FORMENTI, Chem. C., 1902, Bd. II, p. 536.
Gramin.: Zea Mays	·	10,91	KÖNIG, l. c.
Zea Mays-Keime	11,79	11,57	MOSER, Jahr. Agr.-Ch., 1878, p 750.
Setaria italica	·	14,99	}
Panicum crus corvi	·	10,52	}
„ miliaceum	·	12,13	}
Sorghum haleppense	·	9,50	}
„ tataricum	·	10,77	} KÖNIG, l. c.
„ saccharatum	·	10,92	}
„ vulgare	·	10,12	}
Oryza sativa, enthülst	·	7,7	}
„ „ glutinosa	·	7,75	}
Avena sativa, Mehl	8,2—9,35	13,1—18,4	DYER, Chem. C., 1901, Bd. II, p. 238.
Triticum vulgare	·	13,9	KÖNIG, l. c.
„ „ Keim	·	35,24	FRANKFURT, Landw. Versuchst., Bd. XLVII, p. 449 (1896).
„ Spelta	·	13,67	}
„ monococcum	·	12,94	} KÖNIG, l. c.
Secale cereale	·	12,48	}
„ „ Keim	·	42,12	NACHBAUR, Mon. f. Chem., Bd. III, p. 673 (1882).
Hordeum vulgare, geschält	·	12,56	KÖNIG, l. c.
Juncac.: Juncus bulbosus	7,98	15,89	STORER, Jahr. Agr.-Ch., 1879, p. 340.
Zingib.: Amomum Melegueta	16,05	4,4	THRESH, Pharm. J. Tr., 1884, p. 798.
Jugland.: Juglans regia	·	16,99	KÖNIG, l. c.
Betul.: Betula alba	10,53	12,89	JAHNE, l. c.
Fagac.: Corylus Avellana	·	18,73	} KÖNIG, l. c.
Fagus silvatica, geschält	·	26,81	}
„ pennsylvanica		25,13	LA WAL, Jahr. Agr.-Ch., 1896, p. 306.
Castanea vesca, geschält	·	11,61	KÖNIG, l. c.
Quercus Robur, geschält	22,83	6,91	PETERMANN, Centr. Agrik.-Chem., 1878, p. 869.
Morac.: Ficus carica (Frucht)		1,8	MALERBA, Just Jahresber., 1881, Bd. I, p. 146.
Cannabis sativa		18,63	FRANKFURT, Versuchst., Bd. XLIII, p. 143 (1894).
Humulus japonicus		14,25	KELLNER, Jahresber. Agrik.-Chem., 1886, p. 357.
Polygon.: Fagopyrum esculentum, geschält	·	11,66	KÖNIG, l. c.
Chenopod.: Chenopodium album		15,29	BAUMERT u. HALPERN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 648 (1893).
Chenopodium Quinoa		22,86	KÖNIG, l. c.
Beta vulgaris	11,0	12,4	PELLET u. LIEBSCHÜTZ, Compt. rend., Tome XC, p. 1363.
Caryophyll: Spergula arvensis	10,1	13,94	LÖBE, Jahresber. Agrik.-Chem., 1890, p. 443.
Agrostemma Githago	·	18,9	ULBRICHT, Centr. Agrik.-Chem., 1880, p. 34.

	Wassergehalt des Mater. %	Rohprotein %	Autor
Nymph.: Nuphar luteum		7,08	W. GRÜNING, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 969 (1883).
Nymphaea alba		9,79	
Papav.: Papaver somniferum		24,09	PLODOWSKY, Just Jahresber., 1887, Bd. II, p. 522.
Crucifer.: Camelina sativa		25,93	KÖNIG, l. c.
Thlaspi arvense	7,58	22,28	Jahresber. Agr.-Chem., 1895, p. 375.
Brassica glauca Roxb.	5,14	22,0	
„ ramosa	6,14	22,44	
„ dichotoma	5,74	21,0	
„ juncea	6,16	24,63	
„ Napus	·	21,08	KÖNIG, l. c.
„ Rapa	·	22,23	
„ nigra	4,84	31,68	HASSALL, Arch. Pharm., Bd. CCX, p. 156 (1877).
Sinapis alba	9,32	28,37	PIESSE u. STANSELL, Jahresber. Agr.-Chem., 1881, p. 357.
Raphanus sativus	·	26,44	KÖNIG, l. c.
Rosac.: Mespilus germanica	38,42	2,55	BERSCH, Versuchst., Bd. XLVI, p. 471 (1895).
Pirus malus		19,8	KAROLL, Jahresber. Agrik.-Chem., 1878, p. 119.
Prunus Amygdalus	·	24,99	KÖNIG, l. c.
„ Persica, Kern	5,53	0,58	STORER, Centr. Agr.-Chem., Bd. XII, p. 237 (1877).
„ domestica, Kern	10,96	0,31	
Legum.: Cassia occidentalis	11,09	15,31	MÖLLER, Chem. Centr„ 1880, p. 539.
Gleditschia triacanthos	10,9	20,94	MOSER, Centr. Agr.-Ch., 1879, p. 388.
Lupinus luteus, geschält	·	44,48—52,3. 0,4—0,8 Nuklein:	SCHULZE, STEIGER, MAXWELL, Versuchst., Bd. XXXIX, p. 269 (1892).
„ angustifolius	·	36,2	MERLIS, ib., Bd. XLVIII, p. 419 (1897).
„ hirsutus L.	·	31,54	KÖNIG, l. c.
„ perennis L.	·	43,53	
„ Cruikshankii Hook	·	47,13	
„ linifolius Roth	·	37,75	
„ Termis Forsk.	·	37,75	
Robinia pseudoacacia	11,31	52,94	JAHNE, Just Jahr., 1881, Bd. I, p. 44.
Arachis hypogaea	·	32,66	KELLNER, Jahresber. Agrik.-Chem., 1886, p. 357.
Cicer arietinum	·	25,68	KÖNIG, l. c.
Lathyrus sativus	·	27,59	
Pisum arvense	·	26,29	
„ sativum	·	21,50	Eiweiß 1,14 Nuklein — SCHULZE, STEIGER, MAXWELL, l. c.
Vicia sativa	·	25,26	„ 2,33 „
„ Faba	·	22,81	„ 1,91 „
„ monanthos	·	24,70	KÖNIG, l. c.
„ Ervilia	·	19,47	
Lens esculenta	·	29,59	
Glycine Soja	7,11	38,44	LIPSKY, Just, 1890, Bd. II, p. 420.
Canavalia incurva	·	25,55	KÖNIG, l. c.
Dolichos uniflorus	·	43,43	
„ umbellatus	·	25,66	
„ Lablab	7,0	19,88	BALLAND, Compt. r., Tome CXXXVI, p. 934 (1903).
„ sinensis	13,2	24,03	
Voandzeia subterranea		18,6	BALLAND, Compt. r., Tome CXXXII, p. 1061 (1901).
Cajanus indicus	8,5	16,1	BALLAND, Compt. r., Tome CXXXVI, p. 934 (1903).
Butea frondosa	6,62	9,12	WAEBER, Just bot. Jahr., 1886, Bd. II, p. 341.
Phaseolus lunatus	9,8	17,36	BALLAND, l. c. 1903.
„ mungo	9,4	21,36	
„ vulgaris	8,5	16,11	
„ radiatus	·	21,36	KÖNIG, l. c.
Linac.: Linum usitatissim.	·	24,87	

	Wassergehalt des Mater. %	Rohprotein %	Autor
Euphorb.: Euphorbia Lathyris	·	20,49	KÖNIG, l. c.
Ricinus communis	·	20,23	
Aleurites moluccana	·	22,72	
Acer.: Acer campestre	9,74	24,04	JAHNE, l. c.
Hippoc.: Aesculus Hippocast.	·	10,63	LOVES, Bot. Jahr., 1901, Bd. II, p. 61.
Malv.: Gossypium herbaceum, geschält	·	31,51	KÖNIG, l. c.
Sapindac.: Schleichera trijuga W.	3,5	12	WYS, Zeitschr. physik. Ch., Bd. XXXI, p. 255 (1899).
Stercul.: Theobroma Cacao		7,94	H. COHN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XX, p. 1 (1894).
Cola acuminata	11,59	10,92	CHODAT u. CHUIT, Just, 1888, Bd. I, p. 57.
„ „	13,35	5,91	UFFELMANN und BÖNNER, Zeitschr. angew. Chem., 1894, p. 710.
Theac.: Camellia japonica		9,07	KELLNER, Jahr. Agr.-Ch., 1886, p. 357.
Lecyth.: Bertholletia excelsa	·	16,45	KÖNIG, l. c.
Oenother.: Trapa natans	10,41	19,9	NEUMANN, Chem. Ztg., 1899, No. 3.
Flacourt.: Gynocardia odorata		23,87	HECKEL und SCHLAGDENHAUFFER, Journ. pharm. chim. (5), Tome XI, p. 359 (1885).
Oleaceae: Fraxinus excelsior	8,84	12,15	JAHNE, l. c.
Sapotac.: Illipe Malabrorum König.		8,0	VALENTA, Dingl. pol. Jour., Bd. CCLI, p. 461 (1884).
Palaquium oblongifolium Burck.	45	4,8	A. DE JONG u. W. TROMP DE HAAS, Chem. Ztg., Bd. XXVIII, p. 780, (1904).
Solanac.: Capsicum longum	·	19,06	v. BITTÓ, Versuchst., Bd. XLVI, p. 307 (1895).
„ annuum	8,12	18,31	STROHMER, Chem. Centr., 1884, p. 577.
Labiat.: Perilla ocymoides	·	22,76	KELLNER, l. c.
Lallemantia iberica	·	26,87	KÖNIG, l. c.
Pedal.: Sesamum orientale	·	21,48	
Plant.: Plantago lanceolata	13,08	12,88	KROCKER, Centr. Agr.-Chem., Bd. X, p. 208 (1880).
„ major	8,25	18,79	
Rubiac.: Coffea Humblotiana	11,64	9,37	BERTRAND, Compt. r., Tome CXXXII, p. 161 (1901).
„ arabica	9,74	12,18	
Cucurb.: Cucurbita citrullus		6,0	E. BOTH, Just, 1890, Bd. II, p. 429.
Cucurbita Melo		7,0	
„ Pepo, geschält	7,08	28,0	H. STRAUSS, Chem. Ztg., Bd. XXVII, p. 527 (1903).
Telfairia pedata		19,63	Bot. Jahresber., 1892, Bd. II, p. 409.
Compos.: Xanthium strumar.	5,44	36,65	ZANDER, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 2587 (1881).
Guizotia oleifera		20,82	KÖNIG, l. c.
Madia sativa		20,72	
Helianthus annuus		24,06	FRANKFURT, Versuchst., Bd. XLIII, p. 143 (1894.)
„ indische Sam.	·	25,69	KELLNER, l. c.

Über die Verteilung der Proteinstoffe in quantitativer Richtung über die einzelnen Partien des Samens gibt eine Untersuchung von HOPKINS, SMITH und EAST[1]) für Zea Mays Aufschluß. Die erste der drei Analysen betrifft eine Maissorte von niederem, die zweite eine Sorte von mittlerem, die dritte eine Maissorte von hohem Eiweißgehalt.

1) C. G. HOPKINS, L. H. SMITH u. E. M. EAST, Journ. Americ. Chem. Soc., Bd. XXV, p. 1116 (1903).

	Anteil der Partien am Korngewicht in Proz.			Eiweißgehalt in Proz.		
	I	II	III	I	II	III
Spitzenkappe	1,20	1,46	1,62	7,36	8,83	4,64
Hülle	5,47	5,93	6,09	4,97	3,96	3,84
Hornige Schicht (Kleber)	7,75	5,12	9,86	19,21	22,50	24,58
Hornige Stärkeschicht	29,58	32,80	33,79	8,12	10,20	10,99
Bodenstärke	16,94	11,85	10,45	7,22	7,92	8,61
Spitzenstärke	10,03	5,91	6,23	6,10	7,68	7,29
Keim	9,59	11,53	11,93	19,91	19,80	19,56
Ganzes Korn	100,—	100,—	100,—	9,28	10,95	12,85

Dreiunddreifsigstes Kapitel: **Eiweißresorption bei der Samenkeimung und Eiweißregeneration im Keimling.**

§ 1.
Der allgemeine Verlauf der Eiweißmobilisierung.

Nach den vorliegenden Erfahrungen darf man die Ansicht als berechtigt ansehen, daß die Mobilisierung der Reserveproteide im Samen während der Keimung des letzteren auf keinem anderen Wege erfolge, als die Eiweißresorption durch Pilze, Bakterien und bei der tierischen Verdauung: nämlich gleichfalls durch hydrolytische Spaltung des Reserveeiweiß auf enzymatischem Wege mit nachfolgender neuerlicher Synthese von Proteiden aus den Eiweißspaltungsprodukten in der Keimpflanze selbst. Die einzelnen Phasen dieser Vorgänge sind äußerst ungleich gut bekannt, und der ganze Prozeß noch in vieler Hinsicht nicht hinreichend aufgehellt. Ganz unbekannt scheinen die allerersten Produkte der Eiweißspaltung zu sein; relativ gut kennt man das Gemisch der hydrolytischen Endprodukte der Proteolyse bei der Keimung, besonders durch die vielen eingehenden analytischen Studien von E. SCHULZE und dessen Schülern; SCHULZE[1]) hat auch zuerst sich dahin geäußert, daß man aus theoretischen Gründen erwarten sollte, eine nahe Übereinstimmung dieser Produkte mit dem Hydratationsgemische anderer vollständiger Eiweißspaltungen zu finden. Da nun aber sehr rasch sekundäre Veränderungen verschiedener Spaltungsprodukte erfolgen und anscheinend Vorgänge, die bereits in den Komplex der Eiweißregeneration gehören, unmittelbar an die Hydrolyse der Reserveproteide sich anschließen, wird das Bild in so tiefgehender Weise verändert und getrübt, daß es noch nicht möglich war, das Schicksal und die Bedeutung der einzelnen Intermediärprodukte hinreichend aufzuklären.

Natürlich ist die Zahl, welche man jeweilig in den einzelnen Keimungsstadien (wenn der Prozeß unter normalen Lebensbedingungen verläuft) für den Eiweißverlust findet, eine Resultante aus dem Gesamtverlust an Reserveproteiden und dem bereits neugebildeten Protein. Durch geeignete Bedingungen, wie andauernde Verdunklung, läßt sich die Eiweißregeneration erfahrungsgemäß hemmen (auf die Ursachen wird

1) E. SCHULZE, Landw. Jahrb., 1885, p. 713.

später einzugehen sein); wir wissen jedoch nicht, wie weitgehend die Folgen der Lichtentziehung für den Gesamtkomplex der Eiweißregeneration sind; jedenfalls stimmt das vorhandene Aminosäurengemisch in verdunkelten Keimlingen nicht überein mit dem künstlich aus dem Reserveprotein zu erhaltenden tryptischen Verdauungsgemische.

In methodischer Hinsicht wird man zu Versuchen über den Verlauf der Eiweißresorption bei der Samenkeimung Samen bevorzugen, welche ein relativ sehr großes Nährgewebe und einen kleinen Embryo besitzen, um Fehler durch den Eiweißgehalt des letzteren zu vermeiden. Als SCHULZE und FLECHSIG [1]) verschiedene Samen im Dunklen auf Sägemehl keimen ließen, erhielten sie in drei Keimungsstadien folgende Zahlen für Stickstoff in Prozenten des Gesamt-N.

	Ungekeimt			Dieselben N-Verbindungen in den 3 Keimungsstadien:								
	Eiweiß N	Amid N	In essigsaurem Alkohol lösl. N.	I			II			III		
Erbsen	86,44	11,62	1,94	58,33	30,34	11,33	62,04	26,90	11,06	70,90	16,98	5,12
Bohnen	87,94	10,70	1,36	70,66	21,29	8,05	63,42	23,53	13,05	83,76	11,44	4,80
Lupine	83,92	14,89	1,19	53,73	40,05	6,22	55,29	30,13	14,58	73,13	20,56	6,31
Roggen	77,13	17,02	5,85	63,47	26,94	9,59	69,06	19,28	11,66	—	—	—
Hafer	89,67	2,18	8,15	72,77	17,33	9,90	71,21	13,64	15,15	—	—	—
Gerste	88,08	9,33	2,59	75,12	16,27	8,61	69,63	22,43	7,94	—	—	—
Weizen	86,79	10,12	3,09	80,08	13,15	6,77	73,05	20,31	6,64	—	—	—

Bei den reserveproteidreichen Leguminosensamen liegt demnach der minimale Eiweißwert im Keimungsverlauf merklich niedriger, als bei den Gräsern. Bei den Leguminosen machen die Amide schließlich 50—70 Proz. des Gesamt-N der Keimpflanzen aus, und Asparagin kann nach SCHULZE [2]) bis 30 Proz. der Trockensubstanz betragen. Da Asparagin 21,24 Proz. N und (nach OSBORNE) Conglutin 17,99 Proz. N enthält, so entsprechen im N-Gehalte 84,68 Teile Asparagin 100 Teilen Conglutin, bei N-ärmeren Eiweißstoffen noch mehr als 100. SCHULZE, URICH und UMLAUFT [3]) untersuchten die Keimung von Lupinus luteus im Dunkeln; die erste Untersuchung wurde nach 8 Tagen Keimung vorgenommen (I), bis dahin betrug der Trockensubstanzverlust 12,64 Proz.; die Keimungsperiode II war nach 13 Tagen erreicht (Substanzverlust bis dahin 18,31 Proz.). In 100 Teilen geschälten Materials waren enthalten:

In Wasser unlöslich:	Ungekeimte Samen	I.	Differenz	II.	Differenz
Conglutin	40,32	21,40	— 18,92	10,25	— 11,15
Löslich:					
Albumin	1,50	3,53	+ 2,03	1,41	— 2,12
Conglutin	3,25	—	— 3,25	—	—
Asparagin	—	9,78	+ 9,78	18,22	+ 8,44
Aminosäuren und andere N-haltige Stoffe.	13,58	27,08	+ 13,50	24,54	— 2,54

Somit wurden 25,42 Proz. des vorhanden gewesenen Conglutin als tiefstes Minus gefunden; von den 45,07 Gewichtsprozenten Eiweiß im ungekeimten Samen waren nach 12 Keimungstagen 11,66 vorhanden. Das gebildete Asparagin enthielt allein 63,5 Proz. des N des nicht

1) E. SCHULZE u. E. FLECHSIG, Landw. Versuchst., 1885, p. 137. — 2) E. SCHULZE, Landw. Jahrb., Bd. IX, p. 12 (1880). — 3) E. SCHULZE, W. UMLAUFT u. A. URICH, Landw. Jahrb., Bd. V, p. 821 (1876).

mehr vorhandenen Conglutin. In weiteren Untersuchungen fand SCHULZE[1]) bei der Keimung von Lupinus luteus im Dunklen (18—20° C) folgende Zahlen:

	Ungekeimt	4 Tage	7 Tage	12 Tage	15 Tage	Keimungszeit
Eiweiß Proz.	51,0	44,44	31,88	16,0	11,56	
darin N	8,16	7,11	5,10	2,56	1,85	

Er berechnete daraus einen Eiweißverlust von

	binnen 4	7	12	15 Tagen
pro 100 Teile Samentrockensubstanz:	9,09	23,14	37,93	42,02
pro 100 Teile des ursprünglichen Eiweiß:	17,8	45,4	74,4	82,4

Von dem N des verschwundenen Eiweiß fand SCHULZE (trotz der damals noch unentwickelten Methodik) über 80 Proz. wieder.

MERLIS[2]) erzog Lupinus angustifolius im Dunkeln auf Gazenetzen in Wasser und fand in 2 bis 2½-wöchentlichen Keimlingen 12,15 Proz. Eiweiß, 25,17 Proz. Asparagin, 2,12 Proz. Nuklein (u. a. unverdauliche Proteide) gegen 36,18 Proz. Eiweiß, 0,0 Proz. Asparagin und 0,88 Proz. Nuklein in den ungekeimten Samen. Der Proteinzerfall nahm bis zum 9. Tage zu und wurde dann langsamer, das Asparagin vermehrte sich rasch bis zum 12. Tage, und nahm noch bis zum 15. Tage zu, als die Eiweißmenge schon gleich blieb.

A. BEYER[3]) untersuchte die Keimung von L. luteus in reinem Sande am Licht. Nach Verlauf der ersten Keimungsperiode waren die Kotyledonen noch in der Samenschale; Hypokotyl + Wurzel 1—1½ Zoll lang. Nach Ablauf von Periode II waren alle Kotyledonen hervorgebrochen und ergrünend; Keime 2—3 Zoll lang. Die Samenschale wurde mitanalysiert. 1000 Stück bei 100° getrocknete Samen enthielten in Grammen:

		I			II		
	Ungekeimt	Kotyled.	Hypokot.	Wurzel	Kotyled.	Hypokot.	Wurzel
Protein	49,075	44,250	1,491	0,540	40,263	1,806	1,028
Asparagin	—	—	0,521	0,224	0,965	0,977	0,670
Gesamt-N	7,852	7,080	0,348	0,134	6,646	0,496	0,306

Danach stieg das Minus an Protein in den Kotyledonen bis auf 17,96 Proz. der Anfangsmenge.

PRIANISCHNIKOFF[4]) fand bei Vicia sativa im Dunklen:

	100 g Samen enthielten Gramm	Die Keimpflanzen enthielten in g nach 20 Tagen	nach 40 Tagen
Protein	28,5	10,60	8,86
Asparagin	—	7,86	9,92
andere Aminosäuren	—	10,19	10,57
organische Basen	2,25	2,62	1,50

Die Eiweißmenge sank somit um 68,91 Proz. der Anfangsmenge.

ANDRÉ[5]) lieferte für Bohnen (in Ackerboden gesäet) analoge Daten von Licht- und Dunkelpflanzen. Letztere hatten nach einem Monat 49 Proz. Trockengewichtsprozente verloren, das Reserveproteid war

1) SCHULZE, Landw. Jahrb., 1878, p. 411. — 2) M. MERLIS, Landw. Versuchst., Bd. XLVIII, p. 419 (1897). — 3) A. BEYER, Landw. Versuchst., Bd. IX, p. 168. — 4) PRIANISCHNIKOFF, Landw. Versuchst., Bd. XLVI, p. 467 (1896). Vgl. auch SCHULZE, ibid., Bd. XXXIX, p. 294 (1891). — 5) G. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 995 (1902); ibid., Tome CXXX, p. 728 (1900).

gänzlich verschwunden, und der N des wasserlöslichen Rückstandes betrug 83,5 Proz. des Gesamtstickstoffes.

Die Gerste wurde hinsichtlich ihres Keimungsstoffwechsels mehrfach untersucht, doch sind die analytischen Daten des Proteinzerfalls noch nicht mit hinreichender Gründlichkeit ermittelt. Die Zunahme des wasserlöslichen Stickstoffes während der Keimung von Hordeum verfolgte BEHREND[1]; $^1/_4$ der angeführten Zahlen ist etwa Amid-N, $^3/_4$ Eiweiß-N. In Prozenten der Trockensubstanz enthielt an wasserlöslichem N:

	Ungekeimt	Quellreif	4-tägige	7-tägige	9-tägige Keimung
Böhmische Gerste	1,490	0,217	0,277	0,528	1,029
Saalgerste	1,838	0,272	0,284	0,579	1,002
Mährische Gerste	1,627	0,263	0,333	0,776	1,627
Ungarische Gerste	2,290	0,185	0,327	0,695	1,106

Bei der Quellung ging 3,4—5,2 Proz. des Gesamt-N durch Auslaugen verloren. Nach SYBEL[2] enthält der Blattkeim der Gerste in Proz. der Trockensubstanz 2,21 Proz. „Albumin und Legumin“, 1,02 Proz. „Peptone“, 6,38 Proz. „Amide etc.“, 19,65 Proz. wasserunlösliches Eiweiß; der Wurzelkeim 0,92 Proz. „Albumin und Legumin“, 0,75 Proz. „Peptone“, 13,54 Proz. Amide und 13,97 Proz. unlösliches Protein.

Von großer Bedeutung sind die Untersuchungen von OSBORNE und CAMPBELL[3] über die ersten Veränderungen der Proteide der Gerste während der Keimung. Dieselben haben ergeben, daß ohne tieferen hydrolytischen Eiweißzerfall die Samenproteide zunächst durchgreifende Veränderungen aufweisen. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist aus der nachfolgenden Zusammenstellung in seinen Hauptzügen ersichtlich.

	Ungekeimte Gerste	Malz
In Wasser lösliche Proteide:	1) Leukosin, 0,3 Proz. der Samentrockensubstanz	1) Leukosin wird unverändert in etwas vermehrter Menge wiedergefunden.
	2) Proteosen, eine oder mehrere, nicht getrennt erhalten, in geringer Menge.	2a) Heteroproteose 2b) Deuteroproteose Beide nur in geringer Menge
In Kochsalz lösliche Proteide:	3) Edestin in geringer Menge	3a) Bynedestin, vom Edestin gänzlich verschieden. Bildet 60 Proz. aller Malzproteide.
In 75-proz. Alkohol lösliche Proteide:	4) Hordein, mit RITTHAUSENS Mucedin identisch (54,29 Proz. C) 4 Proz. des Samens	4a) Bynin mit 55 Proz. C. Neu aufgetretenes Kleberproteid, 1,25 Proz. des Malzes.

1) P. BEHREND, Stoffumsatz bei der Malzbereitung; Programm Hohenheim, 1884; Just Jahresber., 1886, Bd. I, p. 72. Sonst hierüber noch STEIN, Landw. Versuchstat., Bd. III, p. 93 (1861); BALLAND, Bot. Jahresber., 1883, Bd. 1, p. 40. Auch HILGER, u. A. VAN DER BECKE, Arch. Hyg., Bd. X, p. 477 (1890). — 2) J. E. SYBEL, Botan. Jahresber., 1890, Bd. I, p. 44. — 3) TH. OSBORNE u. G. CAMPBELL, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XVIII, p. 542 (1896); GRIESSMAYER, Proteide (1900), p. 174.

In Wasser, Salzlösungen und in Alkohol unlösl. Proteide:	Betragen 42 Proz. des Gesamt-N, 4,5 Proz. Mehles	3,8 Proz. solcher Proteide
Die Gesamtsumme beträgt demnach:	10,75 Prz. Proteide u. zw. 4,50 unlösl. Prot. 4,00 Hordein 2,25 {0,30 Albumin 1,95 Edestin + Proteose}	7,84 Proz. Proteide u. zw. 3,80 unlösl. Proteide 1,75 alkohollösliche, hiervon 1,25 Proz. Bynin 2,79 in Kochsalz lösliche Proteide

Im Malz sind somit die Proteide um 28,07 Proz. des Gesamteiweiß im ungekeimten Korn vermindert.

Sehr interessant ist das Auftreten eines neuen edestinartigen Eiweißstoffes, des Bynedestin, welches mit konzentriertem NaCl nicht fällbar ist, mit $MgSO_4$ nur teilweise aussalzbar ist und auch bei 100° noch nicht völlig koaguliert; es ist erheblich N-ärmer und C-reicher als Edestin und dürfte vielleicht durch sehr geringe Hydrolyse aus dem Edestin entstehen.

Gerstenedestin	50,88 Proz. C	6,65 Proz. H	18,10 Proz. N	24,37 Proz. S + O
Bynedestin	53,19	6,69	15,68	1,25 + 23,19 Proz. S + O

Auch das Bynin ist stickstoffärmer als das Hordein:

	% C	% H	% N	% S	% O
Hordein	54,29	6,80	17,21	0,83	20,87
Bynin	55,03	6,67	16,26	0,84	21,50

Ob bei der Bildung des Bynedestin und Bynin daneben Albumosenkomplexe entstehen, ist nicht bekannt. Im Mobilisierungsprozesse der Gerstenproteide bei der Keimung finden wir demnach, daß sich

die unlöslichen	Proteide	vermindern	um	15,56 Proz.
die alkohollösl.	„	„	„	31,25 „
die NaCl-lösl.	„	vermehren	„	19,54 „

für Helianthus annuus hat endlich FRANKFURT[1]) folgende Daten gegeben:

	Eiweiß %	Nuklein	Asparagin u. Glutamin
Geschälte ungekeimte Samen	24,06	0,96	—
Etiolierte Keimlinge	15,0	4,56	4,05

Mikroskopisch läßt sich die Lösung der Reserveproteide an den Aleuronkörnern und deren Kristallen und Globoiden leicht verfolgen. Bei Strychnos verschwinden die Aleuronkörner zuerst, früher als die Reservecellulose [TSCHIRCH[2])]. Bereits erwähnt wurde KRITZLERS[3]) Beobachtung, daß in lange aufbewahrten Samen die Löslichkeit der Aleuronkörner in 10 Proz. NaCl stark abnimmt (besonders deutlich bei Myristica surinamensis) und vielleicht hängt das Eintreten der Keimungsunfähigkeit mit solchen Veränderungen teilweise zusammen.

Die Lösung der Reserveproteide fand auch in den interessanten Versuchen von PURIEWITSCH[4]) über die selbsttätige Entleerung der

1) S. FRANKFURT, Landw. Versuchst., Bd. XLIII, p. 143 (1894). — 2) A. TSCHIRCH, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 203 (1890). — 3) H. KRITZLER, Untersuch. üb. d. Aleuronkörner (Bonn 1900), p. 67. — 4) K. PURIEWITSCH, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXI, p. 1 (1898).

Reservestoffbehälter Berücksichtigung. Bei Lupinus albus konnte in der Flüssigkeit, in welche das an den Kotyledonen befestigte als Ableitungsvorrichtung dienende Gipssäulchen eintauchte, ziemlich viel Asparagin nachgewiesen werden.

Der „unverdauliche Stickstoff", welchen man hauptsächlich auf Nuklein zu beziehen pflegt, nimmt, wie schon einige oben angeführte Daten zeigen, bei der Keimung stetig zu. PRIANISCHNIKOFF[1]) gab allerdings für Vicia sativa zuerst eine Abnahme, dann eine unbedeutende Zunahme des „unverdaulichen N" an. PALLADIN[2]) konstatierte für die Keimung im Dunklen bei Triticum und Lupinus eine stete Zunahme des unverdaulichen Stickstoffes (mg in 100 Keimlingen):

Triticum:	Gequoll. Körner	3 Tg.	6 Tg.	9 Tg.	11 Tg.	14 Tg.
verdaulicher N	61,9		48,8			44,9
unverdaulicher N a)	5,0	5,2	9,0	12,1	—	·
unverdaulicher N b)	—	—	6,6	9,1	—	10,2

Lupinus:	Gequollen	nach 3	7	10	14 Keimungstagen
verdaulicher N	—	796,0	476,2	194,1	170,4
unverdaulicher N	27,6	25,3	26,7	26,5	27,2

Worauf diese Differenzen zwischen Gräsern und Leguminosen beruhen, ist schwer zu sagen, nachdem der „unverdauliche N" keine einheitliche Zusammensetzung haben dürfte und der Anteil des Nuklein daran nicht immer derselbe sein muß.

Schon aus den älteren Versuchen von SCHULZE, dann jenen von MERLIS und besonders auch aus den Untersuchungen von PRIANISCHNIKOFF[3]) ergab sich, daß die Proteinverminderung bei der Keimung allmählich beginnt, dann eine namhafte Geschwindigkeit zeigt, so daß am 8. bis 10. Keimungstage 10—12 Proz. der Gesamteiweißmenge binnen 24 Stunden verschwinden, und sich schließlich wieder mehr und mehr verlangsamt. Wovon der Verlauf der Zerfallskurve bestimmt wird, ist exakt noch nicht erforscht. Daß die Temperatur auf die Form dieser Vorgangskurve großen Einfluß hat, konnte PRIANISCHNIKOFF[4]) zeigen, welcher den Nachweis führte, daß es hier ein „Temperaturoptimum" nicht gibt, sondern bis zur Tötungstemperatur ähnlich wie bei der Atmung ein Ansteigen der Verminderungsgeschwindigkeit des Eiweiß mit der Temperatur zu konstatieren ist. Erbsenkeimlinge zeigten binnen 8 Tagen:

	bei 22,5° C	28° C	35—36° C
Minus an Eiweiß	14,01	20,28	22,00
Asparaginvermehrung	0,40	3,06	4,85

Daß man bei Ätherisierung von Keimpflanzen keinen so großen Ausfall in den Reserveproteiden während der Keimung findet, hat ZALESKI[5]) für Lupinus angustifolius gezeigt, dies dürfte, wenn man aus den Beobachtungen ZALESKIS über Verstärkung der Eiweißregeneration an ätherisierten Keimlingen bei künstlicher Kohlenhydratzufuhr gegenüber normalen Pflanzen der entsprechende Rückschluß erlaubt ist, möglicher-

1) PRIANISCHNIKOFF, Landw. Versuchst., Bd. XLV, p. 253 (1894). — 2) W. PALLADIN, ref. Bot. Centr., Bd. LXVII, p. 79 (1896). Auch Rev. gén. Bot., Tome VIII, p. 228 (1896). — 3) D. PRIANISCHNIKOFF, Landw. Versuchstat. (1899), Bd. LII. — 4) PRIANISCHNIKOFF, Ber. botan. Ges., Bd. XVIII, p. 285 (1900). — 5) W. ZALESKI, Ber. botan. Ges., Bd. XVIII, p. 292 (1900).

weise auf eine Förderung der Eiweißregeneration zurückzuführen sein. Bei Koffeindarreichung fand hingegen ZALESKI die Verminderung des Reserveproteins energischer vor sich gehend, als normal. Terpene hemmen den Eiweißzerfall in der Keimung [LESCHTSCH[1])]. Die Wirkung von Sauerstoffabschluß auf den Prozeß der Eiweißverminderung in keimenden Samen ist noch nicht untersucht. Wohl sind aber Versuche PALLADINS[2]) an grünen und etiolierten zwei Wochen alten abgeschnittenen Weizenkeimlingen vorhanden, welche zeigen, daß die Eiweißverminderung unter bestimmten Bedingungen (Abwesenheit von Amiden und Kohlenhydraten) schon nach dem ersten Tage, auch im O-freien Raume bei diesen Objekten eine beträchtliche ist (8,2—14,4 Proz.): dabei wurde viel Tyrosin und Leucin, aber wenig Asparagin gebildet.

§ 2.

Proteolytische Enzyme in keimenden Samen.

Bereits 1874 gab GORUP BESANEZ[3]) die Existenz eiweißlösender Enzyme für Hanf- und Leinsamen, sowie für gekeimte Gerste an, und fand das Glyzerinextrakt aus diesen Objekten befähigt, Fibrinflöckchen zu lösen; in der Digestionsflüssigkeit war eine rote Biuretreaktion zu erzielen. Bei anderen Objekten (ungekeimte Gerste, Mandel, Pinie, Lupine) konnte ein positives Resultat nicht erhalten werden. Auch VAN DER HARST[4]) berichtete über die Auffindung eines pepsinartig wirksamen Enzyms in Bohnenkeimlingen; doch konnte KRAUCH[5]) diese Befunde nicht bestätigen. Später erneuerten JOHANNSEN[6]) für das ruhende Weizenkorn, GREEN[7]) für die Lupinuskotyledonen und Ricinuskeimlinge die Reihe positiver Befunde. GREEN wies in der Digestionsflüssigkeit (Glyzerinextrakt aus Kotyledonen von Lupinus hirsutus) nach der Fibrinlösung Leucin und Tyrosin nach; er fand die beste Wirkung bei 40° C und bei schwach saurer Reaktion (0,2 Proz. HCl). Im ruhenden Samen existiert diesem Autor zufolge ein Proenzym, welches durch Säurewirkung leicht in das proteolytische Enzym überzuführen ist. Späterhin benützte NEUMEISTER[8]) zum Nachweise proteolytischer Enzyme in einer Reihe von Objekten die Speicherung des Enzyms in Fibrinflöckchen; er ließ frisches Fibrin einige Zeit im Keimlingssafte liegen, und brachte die imprägnierten Flöckchen in 0,8-proz. Oxalsäure. Da in einer Anzahl von Fällen das Resultat ein negatives war und auch FRANKFURT[9]) diese Ergebnisse nicht in allen Punkten bestätigen konnte, so scheint diese Methode nicht immer zuverlässige Ergebnisse zu liefern. FERMI und BUSCAGLIONI[10]) wiesen Enzyme in keimenden Samen mit ihrer Karbolgelatinemethode nach. Man begann auch die BUCHNERsche Preß-

1) M. LESCHTSCH, Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 425 (1903). — 2) W. PALLADIN, Ber. bot. Ges., Bd. VI, p. 205, 296 (1888); Bot. Centr., Bd. XXXIX, p. 23 (1889). — 3) GORUP BESANEZ u. H. WILL, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 1478 (1874); GORUP BESANEZ, ibid., Bd. VIII, p. 1510 (1875). — 4) L. J. VAN DER HARST, Bot. Jahresber., 1876, Bd. II, p. 867; Biedermanns Centr., 1878, p. 582. — 5) C. KRAUCH, Landw. Versuchst., Bd. XXIII, p. 77 (1879); Bd. XXVII, p. 383 (1882). — 6) W. JOHANNSEN, Bot. Jahresber., 1886, Bd. I, p. 134. — 7) J. R. GREEN, Phil. Trans. Roy. Soc., Vol. CLXXVIII, p. 39 (1887); Proc. Roy. Soc., Vol. XLI, p. 466 (1886); Vol. XLVII, p. 146 (1890); Vol. XLVIII, p. 370 (1891). 8) R. NEUMEISTER, Zeitschr. Biolog., Bd. XXX, p. 447 (1894). — 9) S. FRANKFURT, Landw. Versuchst., Bd. XLVII, p. 466 (1896). — 10) CL. FERMI u. BUSCAGLIONI, Centr, Bakt. (II), Bd. V, p. 24 (1899).

saftmethode anzuwenden, womit es GERET und HAHN[1]) gelang, im Lupinuskeimling proteolytisches Enzym zu konstatieren. Schließlich wurde die autolytische Methodik angewendet. SOAVE[2]) fand bei chloroformierten keimenden Samen Eiweißhydrolyse und schloß daraus auf die Gegenwart proteolytischer Enzyme, und BUTKEWITSCH[3]) gelang es, durch Digestion des gepulverten Keimlingmaterials unter Thymolzusatz in Lupinus, Faba und Ricinuskeimlingen proteolytisches Enzym nachzuweisen, welches im Einklange mit früheren Beobachtungen bei Gegenwart geringer Mengen organischer Säuren am besten wirkte. Schon 0,2 Proz. HCl, andererseits auch 0,1 Proz. Na_2CO_3 waren hemmend. Kleine Dosen Blausäure schienen die Enzymwirkung zu fördern. Beim Digestionsgemische aus Lupinus angustifolius dauerte die Proteolyse 12 Tage, wobei etwa 24 Proz. des vorhandenen Eiweiß verschwanden. Wenn man die gepulverten Keimlinge mit Glyzerin extrahiert und das Glyzerinextrakt mit Alkohol fällt, so erhält man nach BUTKEWITSCH ein auf Conglutin wirksames Enzympräparat, welches in den Versuchen dieses Autors binnen 7 Tagen etwa 32 Proz. des zugesetzten Conglutin in nicht koagulable N-haltige Stoffe zerlegte; darunter konnte Leucin, Tyrosin, nicht jedoch Asparagin nachgewiesen werden. Ob BUTKEWITSCH die optimalen Bedingungen beim Studium der Enzymwirkung bereits innegehalten hat, ist mir zweifelhaft, jedenfalls hat er aber in einer Reihe von Fällen ein tryptisches Keimlingsenzym sicher nachgewiesen.

Größere Aufmerksamkeit wurde ferner dem proteolytischen Enzym der keimenden Gerste geschenkt, mit dem sich MICHEL[4]) 1883 bereits befaßte, nachdem GORUP BESANEZ die ersten Angaben gemacht hatte. LASZCYNSKI wie LOÉ[5]) konnten später nur negative Ergebnisse erzielen, während FERNBACH und HUBERT[6]) ein Gelatine verflüssigendes Enzym im Malze dadurch sicher nachwiesen, daß sie die proteolytische Wirkung des CHAMBERLAND-Filtrates darlegten, und auch aus diesem Filtrat die wirksame Substanz durch Alkoholfällung niederschlugen. WINDISCH und SCHELLHORN[7]) bestätigten die proteolytische Wirkung des Malzauszuges, sowie die Möglichkeit nach der WITTICHschen Methode ein Enzympräparat hieraus darzustellen. Auch das Malzenzym wirkt am besten in schwach saurer Lösung, wie WEIS[8]) und LINTNER[9]) gezeigt haben, während WINDISCH eine Förderung durch sehr schwach alkalische Reaktion wie bei Trypsin angenommen hatte. Die Bezeichnung „Peptase“, welche für das proteolytische Malzenzym gewählt wurde, trifft insofern nicht recht zu, als es sich nach den Feststellungen von WINDISCH und WEIS unleugbar um ein Amidosäuren abspaltendes Enzym handelt; die Meinung LINTNERS, daß eine tryptische Eiweißspaltung durch das Malzenzym nicht

1) L. GERET u. M. HAHN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 2335 (1898). — 2) M. SOAVE, Staz. sperim., Vol. XXXII, p. 553 (1899). — 3) WL. BUTKEWITSCH, Ber. bot. Ges., Bd. XVIII, p. 185 (1900); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXII, p. 1 (1901). — 4) MICHEL, Flora 1883, p. 360. — 5) B. DE VERBNO LASZCYNSKI, Zeitschr. ges. Brauwes., Bd. XXII, p. 71, 83, 140 (1899); W. LOÉ, ibid., Bd. XXII, p. 212 (1899). — 6) A. FERNBACH u. L. HUBERT, Compt. rend., Tome CXXX, p. 1783; CXXXI, p. 293 (1900); P. PETIT u. G. LABOURASSE, ibid., Tome CXXXI, p. 349 (1900); V. HARLAY, ibid., p. 623 (1900). — 7) W. WINDISCH u. SCHELLHORN, Wochenschr. f. Brauerei, 1900, Heft 24—29; WINDISCH, ibid., Bd. XIX, p. 698 (1902). — 8) FR. WEIS, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXI, p. 79 (1900); Zeitschr. ges. Brauw., Bd. XXVI, p. 301 ff. (1902); Compt. rend., Labor. Carlsberg, Tome V, Heft 3 (1903), p. 133. Dort auch frühere noch unveröffentlichte Befunde von KJELDAHL; PH. SCHIDROWITZ, Chem. Centr., 1904, Bd. I, p. 105; Centr. Bakt. (II), Bd. XII, p. 471 (1904). — 9) J. C. LINTNER, Zeitschr. ges. Bauwes., Bd. XXV, p. 365 (1902).

anzunehmen sei, ist jedenfalls nicht im Einklange mit den sonst angegebenen Tatsachen. Ob es richtig ist, mit WEIS im Malz eine „Peptase“ und eine „Tryptase“ zu unterscheiden, ist derzeit nicht mit Sicherheit anzunehmen [1]).

Erwähnt seien ferner Befunde der Untersuchungen von WEIS, welche darauf hindeuten, daß ein Klebergerinnung erzeugendes Enzym im Malz vorliegen könnte; wenn WEIS dieses Enzym als „Lab“ bezeichnet, so ist dem wohl kaum beizupflichten.

In der zitierten Arbeit von WEIS finden sich auch zahlreiche Angaben über die Abhängigkeit der Malzenzymwirkung von der Temperatur, Fermentkonzentration und Eiweißkonzentration, und über fördernde und hemmende Zusatzstoffe. Im ungekeimten Gerstenkorn scheint nach WEIS ein Proenzym vorzukommen. Während der Keimung konnte WEIS die ersten 3 Tage hindurch keine proteolytische Wirkung finden; erst am 4. Tage trat sie sehr stark auf und erreichte am 6. Tage ihr Maximum. Wo das Enzym im Samen gebildet wird, ließ sich bisher noch nicht eruieren. Beim Eintritte lebhafter Proteolyse zeigen sich an den Aleuronzellen noch keine Veränderungen, sondern es verlieren die Aleuronkörner nach BROWN und MORRIS [2]) erst ihre regelmäßige Form und werden durchsichtig, wenn der Blattkeim 4—5 mm lang geworden ist. Die Stärkekörner werden jedenfalls viel früher aufgelöst.

Eine vollständige Untersuchung der durch die proteolytischen Keimlingsenzyme gelieferten Spaltungsprodukte ist aber noch in keinem Falle geliefert worden. WEIS fand, daß die Spaltung bis zu Albumosen und Peptonen durch das Malzenzym relativ schnell vor sich geht, während der weitere Prozeß langsamen Verlauf hat. Danach würde das Malzenzym in der Mitte stehen zwischen Pepsinwirkung und Pankreastrypsinwirkung, sich aber eher der letzteren in seinem Effekte nähern.

Übrigens ist auch für die besser gekannten proteolytischen Pflanzenenzyme: das von WITTMACK, WURTZ und BOUCHUT zuerst genauer untersuchte Enzym der Frucht von Carica Papaya, welches als „Papayotin“ im Handel ist [3]), noch weniger für das Bromelin [4]) der Ananasfrucht und andere Enzyme (bei Cucumis utilissima [5]), Anagallis [6]), Taumellolch [7]) etc.) die chemische Wirkung erst ungenau bekannt. Es bestehen beim Papayotin zahlreiche Widersprüche hinsichtlich der fördernden Wirkung durch Säuren und Alkalien [8]), auch wurde durch MENDEL [9]) noch in jüngster Zeit behauptet, daß die Wirkung des Papayotin auf Eiweiß ganz anders verlaufe, als die Trypsinwirkung, während EMMERLING [10]) meint, daß die Papayotin- und Trypsinwirkung wesentlich in ihren Endprodukten übereinstimmen; doch fand EMMERLING sehr erhebliche Mengen von Albumosen und Pepton durch Papayaenzym gebildet.

---

1) Vgl. hierzu auch BOKORNY, Pflüg. Arch., Bd. XC, p. 94 (1902). Die Angaben von A. NILSON (Journ. Amer. chem. soc., 1904, p. 289) über Keimungsproteolyse sind unkritisch. — 2) BROWN u. MORRIS, Journ. chem. soc., Tome LVII, p. 458 (1890). — 3) Papaindarstellung: FR. DAVIS, Pharm. Journ. Tr., Tome LIII, p. 207 (1893). — 4) Über Bromelin: CHITTENDEN, Journ. of Phys., Vol. XV, p. 249 (1883); KAYSER, Ann. Inst. Pasteur, Tome V (1891). — 5) GREEN, Ann. of Bot., Vol. VI, p. 195 (1892). — 6) Proteolytisches Enzym in Anagallis arvensis: G. DACCOMO u. TOMMASOLI, Chem. Centr., 1892, Bd. II, p. 532. — 7) Taumellolchenzym: M. JAVILLIER, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 1013 (1903). — 8) Vgl. RIDEAL, Pharm. Journ. Tr., Tome LIV, p. 189 (1894); MARTIN, Journ. of Phys., Vol. V, p. 220. — 9) L. B. MENDEL u. P. UNDERHILL, Centr. Physiol., 1901, p. 689; Botan. Centr., Bd. XCII, p. 62 (1903). — 10) O. EMMERLING, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 695 (1902).

Gänzlich unbekannt ist die Rolle der anscheinend bei Phanerogamen weit verbreitet vorkommenden Milchkasein labenden Enzyme, wie sie von SH. LEA[1]) in Withania coagulans, von SAVILLIER[2]) in sehr vielen krautigen Teilen von Pflanzen aus verschiedenen Familien (Taumellolch, Anthriscus, Lamium, Capsella. Plantago, Philadelphus, Medicago, Geranium, Ranunculus) gefunden wurden.

§ 3.

Die Abbauprodukte der Reserveproteide bei der Keimung von Samen.

Obgleich wir nach den vorliegenden immerhin bereits in größerer Zahl vorhandenen und übereinstimmenden Berichten an dem Vorhandensein proteolytischer Enzyme in keimenden Samen kaum zweifeln dürfen, so stößt doch ein Vergleich der in etiolierten Keimpflanzen auf Kosten des Reserveprotein gebildeten Produkte mit denjenigen Substanzen, welche bei künstlicher Proteolyse durch Säuren oder Enzyme erhalten werden, auf die größten Differenzen. Darüber haben ausgedehnte Erfahrungen von E. SCHULZE und dessen Mitarbeitern, sowie seitens anderer Forscher hinreichende Beweise geliefert. Wir wissen ferner bereits, daß die Zusammensetzung des Gemisches der Abbaustoffe wesentlich eine andere wird, wenn die Keimlinge nicht unter normalen Bedingungen erhalten werden. Die massenhafte Ablagerung von Asparagin kann in den Leguminosenkeimlingen nach PALLADIN unterbleiben, wenn die Pflanzen unter Abschluß von Sauerstoff gehalten werden; es treten hierfür Leucin und Tyrosin auf. Ob dem immer so ist, ist zweifelhaft, da CLAUSEN[3]), sowie ZIEGENBEIN auch in Wasserstoffatmosphäre reichlich Asparaginbildung beobachtet haben. Nach SUZUKI[4]) soll aber bei etiolierter Gerste und Soja die Eiweißspaltung wohl bei Sauerstoffabschluß erfolgen, das Asparagin aber nur bei Gegenwart von O eine Zunahme erfahren.

BERTEL[5]) konnte in einer im hiesigen Laboratorinm ausgeführten Studie zeigen, daß bei Lupinus albus in Sauerstoffentziehung oder Narkose reichliche Tyrosinmengen in den Zellen des Wurzelhalses abgelagert werden, wie man sie sonst nicht findet. Diese Vorkommnisse wird man, wie ich glaube, derzeit konform den Ausführungen von SCHULZE[6]) kaum anders deuten können, als daß die in lebenden Keimlingen in bestimmtem Falle vorhandenen Stickstoffverbindungen nicht unmittelbar durch die Eiweißhydrolyse geliefert sind, sondern die Zusammensetzung dieser Gruppierung der N-Substanzen ebenso mitbestimmt wird durch den unmittelbar sich anschließenden Verbrauch der primären Zerfallsprodukte sowie durch deren verschiedenfache Veränderungen und Umsetzungen. Dabei hat man an die Wirkung von desamidierenden, CO_2-abspaltenden,

1) SHERIDAN LEA, Journ. pharm. chim. (5), Bd. XI, p. 563 (1885). — 2) M. SAVILLIER, Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 1373 (1902). — 3) CLAUSEN, Landw. Jahrb., Bd. XIX, p. 915 (1890). Auch SCHULZE, ibid., Bd. XXI, p. 105 (1892); ZIEGENBEIN, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXV, p. 564 (1893). — 4) SUZUKI, Bull. Agr. Coll. Tokyo, Vol. IV, p. 351 (1902); Landw. Jahrb., Bd. XXX, p. 287 (1901); vgl. auch BUTKEWITSCH, cit. v. PRIANISCHNIKOFF, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 43 (1904). — 5) R. BERTEL, Ber. bot. Ges., Bd. XX, p. 454 (1902). — 6) E. SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIV, p. 70; Bd. XXVI, p. 411 (1898); Bd. XXX, p. 241 (1900); Ber. bot. Ges., Bd. XVIII, p. 36 (1900); SCHULZE und CASTORO, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVIII, p. 199 (1903).

oxydierenden und reduzierenden Enzymen zu denken, welche nach Bildung der Eiweißspaltungsprodukte dieselben unmittelbar verändern können.

Man darf daher nicht erwarten, selbst in Autolysenversuchen, jemals die hydrolytischen Endprodukte der Eiweißspaltung völlig unverändert wiederzufinden, da stets Enzyme zugegen sind, welche Aminosäuren etc. weiter verändern können. Ein schönes Beispiel liefert der von BERTEL näher verfolgte Tyrosinabbau in Lupinuskeimlingen, wobei sich feststellen läßt, wie die an chloroformierten Keimpflanzen massenhaft vorhandenen Tyrosinablagerungen beim längeren Aufbewahren der Pflanzen unter Bildung von Homogentisinsäure allmählich verschwinden, und wie die Tyrosinablagerung an normalen Dunkelpflanzen nur deshalb nicht zustande kommt, weil die Umwandlung zu Homogentisinsäure und zu deren Oxydationsprodukten einen dauernden Tyrosinverbrauch unterhält.

Ohne Rücksichtnahme auf die an die Eiweißhydrolyse sich unmittelbar anschließenden Prozesse läßt sich demnach der Eiweißabbau in Keimlingen nicht verstehen. Leider wissen wir noch viel zu wenig von dem Schicksale, dem die primären Hydratationsprodukte, wahrscheinlich oft ungemein rasch verfallen. Beim Festhalten dieser Vorstellungen wird man aber auch stets den Fall im Auge behalten müssen, daß nicht jede Aminosäure, welche aus chemischen Gründen ein primäres Eiweißspaltungsprodukt sein kann, auch wirklich ganz oder partiell als primäres Produkt aufzufassen ist. Wir haben im Asparagin ein relativ deutliches Beispiel dafür, daß es in Keimpflanzen auch sekundär gebildete Aminosäuren gibt.

Die Reihe der in Keimpflanzen vorhandenen und noch aufzusuchenden Eiweißderivate durchlaufend, werfen wir zunächst die Frage auf, ob es gelingt, in Keimlingen Albumosen und Peptone nachzuweisen. Daß OSBORNE und CAMPBELL häufig in ruhenden Samen kleine Mengen von Proteosen aufgefunden haben, von denen nicht sicher steht, ob sie nicht durch die vorgenommenen Operationen erst abgespalten wurden, habe ich schon erwähnt. Auch die Angabe von LEMPORT [1]) über Peptonvorkommen in süßen Mandeln ist fraglich. Nachforschungen über die Bildung von Proteosen und Pepton bei der Keimung haben bereits GRIESSMAYER [2]), SCHULZE und BARBIERI [3]) und SZYMANSKI [4]) angestellt und über positive Resultate berichtet, wogegen KRAUCH [5]), sowie WILFARTH [6]) vergebens diese Stoffe suchten. Es lassen sich diese älteren Angaben, als aus einer wenig vorgeschrittenen Periode der Eiweißchemie stammend, wohl nur mit großer Vorsicht verwerten; in späterer Zeit berichtete nur NEUMEISTER [7]) über gelungene Versuche in Keimlingen gewisse Mengen mit $(NH_4)_2SO_4$ nicht aussalzbarer, rote Biuretreaktion gebender Substanzen, also demnach echter Peptone nachzuweisen. Daß Proteosen und Peptone in der Pflanze keine große Rolle als intermediäre Produkte beim Eiweißzerfall spielen, scheint auch aus den Mitteilungen BOKORNYS [8]) hervorzugehen. Doch ist zu bedenken, daß noch viel zu wenig genauere Untersuchungen hierüber vorliegen.

---

1) E. LEMPORT, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 979. — 2) V. GRIESSMAYER, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 617 (1877). — 3) E. SCHULZE u. BARBIERI, Journ. Landw., 1881, Bd. XXIX, p. 285; SCHULZE, Landw. Jahrb., 1883, p. 909. — 4) F. SZYMANSKI, Mon. Chem., Bd. V, p. 667; Landw. Versuchst., Bd. XXXII, p. 389; Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 492, 1371 (1885). — 5) KRAUCH, Versuchst., Bd. XXIII, p. 77; Bd. XXVII, p. 383. — 6) WILFARTH, zit. bei SCHULZE, Versuchstat., Bd. XXXIII, p. 126. — 7) R. NEUMEISTER, Zeitschr. Biolog., Bd. XXX, N. F., Bd. XII, p. 447 (1894). — 8) TH. BOKORNY, Pflüg. Arch., Bd. LXXX, p. 48 (1900).

Die bezüglich der Aminosäuren von Keimlingen meiner Meinung nach leitenden Prinzipien wurden schon im obigen dargelegt. Es folgt daraus, daß die von E. SCHULZE[1]) zuerst aufgestellte Forderung, daß die Eiweißspaltung bei der Keimung dieselben primären Produkte liefern müsse, wie die künstliche Hydrolyse, wenigstens praktisch nie nachgewiesen werden kann, da sich sofort sekundäre Prozesse der verschiedensten Art, die fast gar nicht exakt erforscht sind, anschließen. Der erste Schritt zur Erklärung dieser verwickelten Verhältnisse darf wohl in der Feststellung von PFEFFER[2]) gesehen werden, daß die oft gewaltige Anhäufung von Asparagin in Dunkelkeimlingen damit zusammenhängt, daß den Pflanzen nicht genügend Kohlenhydrate zur Eiweißregeneration zur Verfügung stehen, und ihnen das Licht als Mittel zur Beschaffung derselben fehlt. Demgegenüber war es kein glücklicher Griff, daß einst SCHULZE[3]) die (in neuerer Zeit jedoch von ihm selbst zu Gunsten einer zutreffenderen Ansicht aufgegebene) Anschauung vertrat, daß das Asparagin sich deswegen anhäufe, weil es langsamer als andere Aminoverbindungen bei der Eiweißregeneration verbraucht werde. Die Asparaginanhäufung im Dunklen zeigt uns, wie sehr äußere Bedingungen die Zusammensetzungen des Komplexes der Aminoverbindungen in Keimlingen beherrschen, worauf bereits hingewiesen wurde. SCHULZE[4]) verdanken wir auch interessante Untersuchungen darüber, wie das Aminosäuregemisch in Keimpflanzen verschiedenen Alters beschaffen ist, wobei allerdings zu bedenken ist, daß kleinere Quantitäten einzelner Stoffe erst durch vervollkommnete Methoden sich vielleicht hätten nachweisen lassen.

SCHULZE und CASTORO fanden in ungekeimten Samen nur geringe Mengen von Amino- und Diaminosäuren. An Arginin wurde aber in Lupinus luteus doch 0,36 Proz. gefunden. 6—7 Tage alte Vicia sativa enthielt im Freien erzogen: Tyrosin, Leucin, Histidin, Lysin, Arginin (0,23 Proz.), Asparagin (1,84 Proz.). Verdunkelte Pflanzen boten fast den gleichen Befund. $3^1/_2$ Wochen alte etiolierte Pflanzen enthielten kein Tyrosin, jedoch Phenylalanin, Aminovaleriansäure, Leucin, Histidin, Lysin, kein Arginin; Guanidin, 12,4 Proz. Asparagin, Glutamin. 6—7-tägiges Pisum sativum (etioliert) enthielt: Tyrosin, Leucin, Phenylalanin, Histidin, Lysin und Arginin. 6-tägige Lupinus albus etioliert: Asparagin, Leucin, Tyrosin, 0,3 Proz. Arginin, Histidin; 6-tägige weiße Lupine im Freien: Tyrosin, Leucin, Aminovaleriansäure, Arginin, Lysin, Histidin. Im ganzen enthielten 2—3-wöchentliche Keimlinge Leucin, viel Asparagin, kein Tyrosin.

Die oft namhaften Differenzen des Aminosäurengemisches im Extrakt von Keimlingen verschiedener Pflanzen müssen dem Gesagten zufolge nicht allein von einer differenten Natur der Reserveproteide herrühren, sondern werden in ihrem Vorkommen auch von Verschiedenheiten der sekundär sich anschließenden Vorgänge bestimmt, was möglicherweise für den Endeffekt besonders ausschlaggebend wirkt. Ich halte es demnach

1) E. SCHULZE, Bot. Ztg., 1879, p. 213; Landw. Jahrb., Bd. IX, p. 1 (1880); Biedermanns Centr., 1880, p. 907 und spätere Veröffentlichungen dieses Forschers. — 2) W. PFEFFER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. VIII, p. 548 (1872). — 3) E. SCHULZE, Landw. Jahrb., Bd. VII, p. 411 (1878); Bd. IX, p. 1 (1880), selbst noch Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 433 (1894). — 4) E. SCHULZE. Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXX, p. 241 (1900). Ferner SCHULZE u. N. CASTORO, ibid., Bd. XXXVIII, p. 199 (1903).

keinesfalls für nötig, mit manchen Forschern[1]) anzunehmen, daß die primäre Aufspaltung des Eiweiß nach total verschiedenen Richtungen verlaufen kann und die einzelnen Produkte der Spaltung aus diesem Grunde nicht immer gleich ausfallen. Überdies lassen sich derartige Anschauungen mit den gut begründeten Hypothesen der modernen Eiweißchemie schwer in Einklang zu bringen.

Die einzelnen, bisher in Keimlingen nachgewiesenen Aminosäuren sind folgende:

1. Phenylalanin wurde von SCHULZE und BARBIERI[2]) in den Achsenorganen, weniger in den Kotyledonen von Lupinus luteus 1881 zuerst aufgefunden, späterhin auch in Lupinus albus[3]), Soja hispida[4]), Vicia sativa[5]), Phaseolus[6]) und Cucurbitakeimlingen[7]) von SCHULZE und seinen Mitarbeitern konstatiert. Es handelt sich um die l-drehende optisch aktive Modifikation dieser racemischen Verbindung. Der Nachweis wird nach den p. 19 angeführten Methoden am besten geführt. Die Phenylalaninkupferverbindung hat 16,15 Proz. Cu; sie kristallisiert aus der Lösung des Phenylalanin mit $Cu(OH)_2$ aus. Bei der trockenen Destillation entsteht Phenyläthylamin; mit Chromsäuregemisch erhitzt gibt das Phenylalanin Benzaldehydgeruch[8]). Nach SCHULZE[8]) sollen etiolierte Keimlinge der weißen Lupine mehr Phenylalanin liefern als grüne Pflanzen. Die Mengen dieser Aminosäure sind jedoch stets gering gefunden worden, und sehr kleine Quantitäten von Phenylalanin sind bisher wahrscheinlich vielfach übersehen worden. Über das weitere Schicksal des Phenylalanin in Keimpflanzen vergleiche weiter unten.

2. Tyrosin; von GORUP BESANEZ[9]) zuerst aus Viciakeimlingen dargestellt. Es ist augenscheinlich in Keimlingen allgemein in variabler Menge vorhanden: in Cucurbitakeimlingen[10]), Lupinus luteus etioliert und belichtet[11]), Lupinus albus[12]) wurde es ausdrücklich angegeben; ferner

1) Vgl. W. PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., Bd. I, p. 464 (1897). PRIANISCHNIKOW, Landw. Versuchst., Bd. XLVI, p. 450 (1896) ließ es unentschieden, ob echte Eiweißhydrolyse bei der Keimung stattfindet. Ob allerdings die fermentative Eiweißhydrolyse stets ganz vollständig alle „Polypeptide" in einfache Aminosäuren aufspalten muß, ist fraglich, und sogar durch die neuesten Erfahrungen unwahrscheinlich gemacht, so daß bis zu einem gewissen Grade die Ansicht berechtigt ist, daß nicht alle Hydrolysen gleich verlaufen müssen. Eine eigentümliche Auffassung der sekundären Asparaginbildung, für welche sich zwingende Gründe aber nicht geben lassen, hat LOEW (Jahresber. Agrik.-Chem., 1889, p. 113; vgl. auch SCHULZE, Landw. Jahrb., Bd. XXI, p. 105 (1892)] geäußert. Wenig begründet sind ferner die Ansichten bei J. STOKLASA, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXV, p. 398. — 2) E. SCHULZE u. BARBIERI, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 1785 (1881). Ferner SCHULZE, Landw. Jahrb., Bd. XII, p. 909 (1884); SCHULZE u. BARBIERI, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVII, p. 337 (1883) (Über Darstellung); SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XI, p. 201 (1887). — 3) SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XX, p. 306 (1894); Bd. XXII, p. 422 (1896); SCHULZE u. N. CASTORO, ibid., Bd. XXXVIII, p. 199 (1903); N. J. WASSILIEFF, Landw. Versuchst., Bd. LV, p. 45 (1901). — 4) SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XII, p. 405 (1888). — 5) SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XVII, p. 208 (1892). — 6) A. MENOZZI, Rendic. Linc., Vol. IV (I), p. 149 (1888). — 7) SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1711 (1883). — 8) Über verschiedene Eigenschaften des Phenylalanin noch: SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IX, p. 85; SCHULZE u. WINTERSTEIN, ibid., Bd. XXXV, p. 307 (1902); E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2385 (1900); SÖRENSEN, Compt. rend., Lab. Carlsberg, Tome VI, Heft 1 (1903). — 9) GORUP BESANEZ, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 781 (1877). — 10) SCHULZE u. BARBIERI, Ber. chem. Gs., Bd. XI, p. 710, 1233 (1878); Landw. Jahrb., Bd. VII, p. 431. — 11) E. SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1924 (1879); Journ. prakt. Chem., Bd. XXVII, p. 337 (1883); Landw. Jahrb., Bd. XII, p. 909 (1884); F. MEUNIER, Annal. agron., Tome VI, p. 275 (1880). — 12) WASSILIEFF, l. c.; E. SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXX, p. 277; Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 65 (1903); SCHULZE u. CASTORO, l. c.; BERTEL, l. c.

ist sein Vorkommen bekannt in Dahlia [anscheinend in allen Teilen sehr reichlich[1])], im Safte der Hollunderbeeren[2]) und im Wiesenklee[3]), wenn wir auch die Angaben bezüglich erwachsener Pflanzen hier kurz einschalten. SCHULZE und BARBIERI erhielten aus 50—60 g trockener Kürbiskeimlinge (entsprechend 1 kg Frischsubstanz) 0,15 g Tyrosin. Die auffällig verschieden lautenden Berichte von SCHULZE[4]), BELZUNG[5]), BERTEL über gefundene Tyrosinquantitäten dürften in dem speziell durch den letztgenannten Autor dargelegten raschen Übergehen des Tyrosins in anderweitige Produkte (zunächst Homogentisinsäure, Ammoniak und Kohlensäure) verständlicher werden, da ja bisher nicht darauf geachtet wurde, bestimmte Bedingungen der Kultur der Keimlinge genau einzuhalten und anzugeben. Tyrosin ist relativ leicht zu erkennen und aufzufinden; es fällt aus dem wässerigen Dekokt des Materials beim Erkalten zum Teil aus, und kann nach HOFMEISTER[6]) aus ammoniakalischem Weingeist leicht in schönen charakteristischen Nadelgarben erhalten werden: es gibt ferner die MILLONsche Reaktion, mit welcher die von HOFFMANN und L. MEYER angegebene Probe wesentlich zusammenfällt. Weiteres bezüglich der Eigenschaften des Tyrosins vergleiche p. 20.

Aminovaleriansäure wurde von SCHULZE[7]) in der gelben Lupine aufgefunden, später von MENOZZI[8]) in Phaseolus, durch SCHULZE in Vicia[9]), Lupinus albus[10]) und angustifolius[11]). In Cucurbita konnte sie SCHULZE[12]) nicht nachweisen. Die Aminovaleriansäurekupferverbindung scheidet sich nicht wie die analoge Leucinverbindung beim Erhitzen mit Kupferacetat aus, sondern nur aus konzentrierten Lösungen der Aminosäure beim Sättigen mit $Cu(OH)_2$. Ihr Cu-Gehalt ist 21,41 Proz. Die Aminovaleriansäure aus Keimlingen ist hinsichtlich ihrer Konstitution noch näher aufzuklären; vielleicht handelt es sich um die Isovaleriansäure. Diese Aminosäure wurde stets nur in sehr kleiner Menge gefunden. Etiolierte Lupinen enthalten hiervon nach SCHULZE und CASTORO mehr als grüne Keimpflänzchen.

4. Leucin wurde in nicht unerheblicher Menge zuerst von GORUP BESANEZ[13]) in Wickenkeimlingen gefunden, während es im ruhenden Viciasamen fehlt; GORUP zeigte auch die Identität von Leucin mit dem „Chenopodin“ von REINSCH[14]). In Vicia wurde das Leucin in der Folge von zahlreichen Forschern[15]) gefunden, in grünen wie in etiolierten Keimlingen. In den letzteren vermehrt es sich so, daß SCHULZE[16]) aus

---

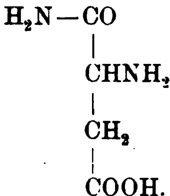
1) J. BORODIN, Bot. Ztg., 1882, p. 590. — **2**) TOLLENS, Verhandl. Ges. Naturforsch. Hamburg, 1901, Bd. II, 1, p. 165. SACK und TOLLENS Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 4115 (1904). — **3**) ORLOFF, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 1234. — **4**) SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XX, p. 306 (1894). — **5**) E. BELZUNG, Annal. sc. nat. (7), Tome XV, p. 203 (1892). — **6**) F. HOFMEISTER, Lieb. Ann., Bd. CLXXXIX, p. 16. Über Eigenschaften des Tyrosin aus Keimlingen auch SCHULZE u. WINTERSTEIN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXV, p. 308 (1902). — **7**) E. SCHULZE, Landw. Jahrb., Bd. XII, p. 909 (1884); SCHULZE u. BARBIERI, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVII, p. 337 (1883); SCHULZE u. WINTERSTEIN, l. c., p. 300, 312. — **8**) A. MENOZZI, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 619 (1888). — **9**) SCHULZE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XVII p. 193, 208. — **10**) SCHULZE, ibid., Bd. XX, p. 306 (1894); Bd. XXII, p. 423 (1896); SCHULZE u. CASTORO, l. c.; WASSILIEFF, l. c. — **11**) SCHULZE, ibid., Bd. XXII, p. 411 (1896). — **12**) SCHULZE, ibid., Bd. XII, p. 406 (1888). — **13**) E. v. GORUP BESANEZ, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 146, 569 (1874). — **14**) REINSCH, Neues Jahrb. d. Pharm., Bd. XX, p. 268; Bd. XXI, p. 123; Bd. XXIII, p. 73; Bd. XXVII, p. 193. — **15**) C. COSSA, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1357 (1875); SCHULZE, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 113; SCHULZE u. BARBIERI, Journ. prakt. Chem., Bd. XX, p. 385; Landw. Versuchst., Bd. XXIV, p. 167; SCHULZE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XVI, p. 193 (1892); SCHULZE u. WINTERSTEIN, l. c., p. 304. — **16**) SCHULZE, Versuchst., Bd. XLVI, p. 383; PRIANISCHNIKOFF, ibid., Bd. XLV, p. 247.

6 Wochen alten Pflänzchen nur Leucin isolieren konnte. Auch Lupinus luteus kann sehr leucinreich werden[1]; Lupinus albus liefert ebenso Leucin[2], ferner Cucurbita[3], Phaseolus[4], Ranunculus aquatilis[5]. Bei der Keimung von Gramineen vermißte MERCADANTE[6] Leucin, während BORODIN[7] von erwachsenen Paspalumblättern Leucin angab. Über Erkennung des Leucin vgl. p. 21 und weiter unten sub „Methodisches".

Von allen anderen einbasischen Aminosäuren, welche die künstlichen Eiweißhydrolysen liefern, wurde bisher noch keine in Keimpflanzen aufgefunden.

5. Asparaginsäure wurde relativ selten von Keimlingen angegeben, so aus Phaseolus von MERCADANTE[8] und aus Cucurbita von SCHULZE und BARBIERI[9], wahrscheinlich weil man meist an eine sekundäre Entstehung aus dem so verbreiteten und massenhaft vorkommenden Amid dieser Säure dachte, welche ja in der Tat sehr leicht, schon beim Kochen mit Wasser erfolgen kann.

6. Das Asparagin, welches bei keiner Eiweißhydrolyse bisher künstlich erhalten wurde, ist das Amid der Aminobernsteinsäure oder Asparaginsäure:



Die ersten Angaben von DELAVILLE[10] und ROBIQUET[11] beziehen sich auf sein Vorkommen in Spargelschößlingen, das ihm den Namen verliehen hat. In Keimlingen fand es zuerst DESSAIGNES und CHAUTARD[12] (Papilionaceen) sowie LERMER (Hordeum). PASTEUR[13], ferner BOUSSINGAULT[14] und COSSA[15] konstatierten seine massenhafte Ansammlung in verdunkelten Keimlingen, eine Erscheinung, welche PFEFFER[16] in ihren wesentlichen Charakterzügen aufgeklärt hat. PIRIA[17] gewann aus Vicia 1,5 Proz., aus Faba 1,4 Proz. Asparagin; DESSAIGNES aus 1 Liter Wickensaft bis 40 g, aus 1 Liter Bohnensaft 14 g; PASTEUR aus 1 Liter Viciasaft 5—6 g Asparagin. BEYER[18] fand in der Trockensubstanz des Hypokotyls von Vicia 10,5 Proz., der Wurzel 10,6 Proz., bei weiter ent-

1) SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1924 (1879); Landw. Jahrb., Bd. XII, p. 909 (1884); Journ. prakt. Chem., Bd. XXVII, p. 337 (1883); Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXII, p. 411 (1896). — 2) SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XX, p. 306 (1894); BELZUNG, l. c.; SCHULZE u. CASTORO, l. c.; WASSILIEFF, l. c. Über angustifolius: Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXII, p. 411 (1896). — 3) SCHULZE u. BARBIERI, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 710, 1233 (1878). — 4) S. Anm. 8, p. 172. — 5) J. B. SCHNETZLER, Just Jahresber., 1888, Bd. I, p. 13. — 6) A. MERCADANTE, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 581 (1876). — 7) BORODIN, Bot. Jahresber., 1885, Bd. I, p. 121. — 8) MERCADANTE, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 823 (1875). — 9) SCHULZE u. BARBIERI, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 710 (1878). — 10) DELAVILLE, Annal. chim., Vol. XLI, p. 298 (1802). — 11) ROBIQUET jun., Ann. chim., Vol. LV, p. 152 (1805); VAUQUELIN u. ROBIQUET, ibid., Vol. LVII, p. 88 (1805). — 12) DESSAIGNES u. CHAUTARD, Journ. pharm. (3), Vol. XIII, p. 245. — 13) PASTEUR, Ann. chim. phys. (3), Vol. XXXI, p. 70 (1851); Vol. XXXIV, p. 30; Vol. XXXVIII, p. 457. — 14) BOUSSINGAULT, Compt. rend., Tome LVIII, p. 881, 917. — 15) COSSA, Versuchst., Bd. XV, p. 182 (1872). — 16) W. PFEFFER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. VIII, p. 530 (1872); Mon. Ber. Ak., 1873, p. 780. — 17) R. PIRIA, Ann. chim. phys., (3), Vol. XXII, p. 160 (1848). — 18) A. BEYER, Landw. Versuchst., Bd. IX, p. 168.

wickelten Pflanzen etwa 3,4 Proz. Asparagin, BOUSSINGAULT in 20 tägig. etiolierten Phaseoluskeimlingen 2,4 Proz. Asparagin. SCHULZE und UMLAUFT[1]), wie viele andere neuere Untersucher geben oft viel höhere Werte an. Für Lupinus luteus konstatierten SCHULZE und UMLAUFT in 10—12 cm langen etiolierten Keimlingen 20 Proz. der Trockensubstanz an Asparagin. Auch Lupinus albus liefert nach SCHULZE[2]) sehr viel Asparagin. Überhaupt ist die Asparaginanhäufung bei den Leguminosen, selbst bei grünen Pflanzen, am größten, so daß man selbst aus blühender Vicia nach PRIANISCHNIKOFF noch Asparagin darstellen kann. Weniger Asparagin liefern die Gräser, ferner Papaver, Tropaeolum, Coniferenkeimlinge, Cucurbita, Helianthus (SCHULZE[3]). Für den Keim des ruhenden Weizensamens hat FRANKFURT[4]) das Vorkommen einer geringen Menge von Asparagin angegeben; ferner fand PORTES[5]) in süßen Mandeln 0,4 Proz. Asparagin. Malzkeime enthalten nach MEISSL[6]) 2,66 Proz. Asparagin. Manche Pflanzen scheinen übrigens nicht immer die gleiche Menge Asparagin zu erzeugen, und FRANKFURT beobachtete, daß die Helianthuskeimlinge manchmal nur Asparagin, manchmal nur Glutamin erzeugen[7]).

Zur Illustration des Fortganges der Asparaginbildung während der Keimung mögen folgende Daten angeführt werden. SACHSSE[8]) fand bei Pisum in Prozenten der ursprünglich angewendeten trockenen Samenmenge:

	nach 6	10	15	24 Tagen
Verdunkelte Pflanzen	0,46	0,92	2,68	7,04 (Kotyledonen gefault)
Belichtete Pflanzen	0,69	1,32	2,50	6,94

In den Versuchen SCHULZES[9]) an gelber Lupine stieg die Asparaginmenge nach 8-tägiger Keimung auf 9,78 Proz. der Trockensubstanz der reifen Samen, nach 13 Tagen auf 18,22 Proz. PRIANISCHNIKOFF fand bei Vicia sativa nach 20^d 7,86 Proz., nach 40^d 9,92 Proz. In Soja (Glycine) hispida erreicht die Asparaginmenge nach 2—3wöchentlicher Vegetation im Dunklen 7—8 Proz. der Trockensubstanz[10]). SCHULZE, UMLAUFT und URICH[11]) fanden bei Lupinen, deren reife Samen 45 Proz. Eiweiß enthielten, nach 8-tägiger Keimung im Dunklen nur 8 Proz. Eiweiß; mehr als 60 Proz. des Gesamt-N war als Asparagin zugegen, dessen Menge bis 25 Proz. der Trockensubstanz betrug. In späteren Versuchen gab SCHULZE[12]) folgende Zahlen für den Gang der Asparaginspeicherung mit zunehmendem Alter der Keimpflanzen:

Asparagingehalt	4	7	10	12	15	16-tägige Keiml.
in Proz. der Trockensubst. der Keimlinge	3,3	11,2	17,3	22,3	25,0	25,7
in Proz. der Trockensubst. des Samens	3,12	9,78	15,24	18,22	19,43	

1) E. SCHULZE u. W. UMLAUFT, Versuchst., Bd. XVIII, p. 1 (1875). — 2) E. SCHULZE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXII, p. 411 (1896); WASSILIEFF, l. c.; SCHULZE u. CASTORO, l. c. — 3) SCHULZE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXIV, p. 18 (1897). Vgl. auch DETMER, Physiol. d. Keimg., p. 164. — 4) S. FRANKFURT, Versuchst., Bd. XLVII, p. 446. — 5) L. PORTES, Ann. chim. phys. (5), Vol. X, p. 430; Compt. rend., 1877, p. 389; Just Jahresber., 1876, Bd. II, p. 869; 1877, p. 610, 1713. — 6) MEISSL, Biederm. Centr., 1877, Bd. II, p. 69. — 7) Vgl. E. SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XX, p. 306 (1894). — 8) R. SACHSSE u. W. KORMANN, Landw. Versuchst., Bd. XVII, p. 88 (1874). — 9) SCHULZE, Landw. Jahrb., Bd. V, p. 848 (1876). — 10) SCHULZE, Landw. Jahrb., Bd. IX, p. 689; Zeitschr. phys. Chem., Bd. XII, p. 405 (1888). — 11) E. SCHULZE, UMLAUFT u. URICH, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1314 (1876). — 12) SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 520 (1878); Landw. Jahrb., 1878, p. 411.

Erst nach mehreren Wochen sank der Asparagingehalt. MERCADANTE[1]) erhielt aus 2 Kilo Samen von Phaseolus während der Keimung im Dunklen, als die Schaftlänge:

	Asparagin	Asparaginsäure	Bernsteinsäure in Gramm
8 cm betrug	3,57	Spur	—
10 „ „	2,46	0,53	Spur
25 „ „	2,15	0,75	0,62

Es sei auch erwähnt, daß COSSA[2]) schließlich in etiolierten Wicken (50 cm lang!) kein Asparagin mehr fand, sondern nur Bernsteinsäure und Äpfelsäure. SCHULZE[3]) fand Lupinenkeimlinge am reichsten an Asparagin (28,7 Proz.!), wenn dieselben erst 10 Tage im Dunklen, dann einige Wochen bei beschränktem Luftzutritt vegetiert hatten. Für verschiedene Objekte fand MEUNIER[4]) endlich folgende Werte:

Asparagin		nach 9	12	20	42 Tagen
in Erbsen:	Dunkel	0,48	0,59	2,69	1,22
	Licht	0,35	0,56	2,58	Spur
		nach 13	18	38 Tagen	
Feuerbohne:	Dunkel	1,13	2,28	5,18	
	Licht	1,18	2,25	1,41	
		nach 12	18	34 Tagen	
gelbe Lupine:	Dunkel	4,53	9,69	17,5	
	Licht	4,38	9,51	17,1	
		nach 12	17 Tagen		
Faba:	Dunkel	1,53	3,25		
	Licht	1,49	2,91		

Es ist anzunehmen, daß die Ansammlung von Asparagin von bestimmten Entwicklungsstadien der Keimung an hauptsächlich in den Achsenteilen Platz greift. So fand SCHULZE[5]) bei 11-tägigen Lupinen in den Achsenorganen 31,81 Proz., in den Kotyledonen nur 7,62 Proz. der Trockensubstanz an Asparagin. Auch PRIANISCHNIKOFF[6]) fand bei Faba und Vicia in den Kotyledonen bedeutend weniger Asparagin, als in den Achsenteilen. Ferner bildet bei den Achsenteilen der im Asparagin enthaltene N einen weitaus größeren Anteil vom Gesamt-N, als bei den Kotyledonen.

Das Asparagin, über dessen chemische Eigenschaften wir bereits aus älterer Zeit eine Monographie von PLISSON und HENRY[7]) besitzen, ist ein viel studierter und chemisch sehr interessanter Stoff, der auch aus den eingeengten Wasserextrakten von Keimlingen mühelos in großen Kristallen leicht zugänglich ist und daraus leicht rein zu erhalten ist. Von SCHULZE[8]) wurde neben der Kristallisiermethode noch die Fällbarkeit durch $Hg(NO_3)_2$ als Mittel zur Isolierung des Asparagins angegeben und verwendet. Ein viel benutztes Hilfsmittel, um das Asparagin in Geweben und Schnitten besonders nachzuweisen, ist das Ein-

1) MERCADANTE, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 823 (1875). — 2) C. COSSA, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1357 (1875). — 3) SCHULZE u. BARBIERI, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVII, p. 337 (1883). — 4) F. MEUNIER, Just Jahresber., 1880, Bd. I, p. 381. — 5) E. SCHULZE, Landw. Jahrb. (1878), l. c. Ferner auch schon BEYER, l. c. — 6) D. PRIANISCHNIKOFF, Landw. Versuchst., Bd. XLV, LII, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 35 (1904). — 7) PLISSON u. HENRY F., Ann. chim. phys. (2), Vol. XLV, p. 304 (1830). Ferner PIRIA, l. c.; DESSAIGNES, Journ. prakt. Chem., Bd. L, p. 289 (1850). — 8) SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 2855 (1882).

legen der letzteren in starken Alkohol, wodurch es reichlich zum Auskristallisieren in den Zellen zu bringen ist[1]).

Nach MOULIN[2]) gibt Asparaginlösung mit Resorcin und H_2SO_4 erwärmt eine gelbgrüne Färbung, und das Reaktionsgemisch zeigt nach Verdünnen mit Wasser und Zufügen von Soda Fluoreszenz. Zur Asparaginbestimmung hat man sich der von SACHSSE und KORMANN angegebenen Methode (Zersetzung mit HNO_2) bedient, sowie der Ammoniakentwicklung beim Erwärmen mit starker Alkalilauge (MEUNIER). Das Asparagin enthält im Gegensatze zur Bernsteinsäure ein asymetrisches Kohlenstoffatom:

$$\begin{array}{l} NH_2 \diagdown \overset{\bullet}{C} \diagup CH_2 - CONH_2 \\ H \diagup \quad \diagdown COOH \end{array}$$

und ist deshalb optisch aktiv. Die möglichen optisch aktiven Modifikationen sind beide durch PIUTTI[3]) in Viciakeimlingen sichergestellt worden. Die Hauptmenge aber besteht aus der linksdrehenden Modifikation, der eine kleine Menge ihres optischen Antipoden beigemengt ist. Der Theorie gemäß ist die eine Form, wie bei der Traubensäure, linkshemiedrisch, die andere rechtshemiedrisch, und man kann beide durch Auslesen der Kristalle trennen. d-Asparagin ist auch in kaltem Wasser etwas besser löslich als l-Asparagin. Das d-Asparagin schmeckt süß, das andere Asparagin fade. PASTEUR hat hieran die Bemerkung geknüpft, daß sich die Geschmacksnervensubstanz wie ein optisch aktiver Stoff zu den beiden Asparaginen verhält und deswegen mit ihnen verschieden reagiert. PIUTTI konnte übrigens auch die Umwandlung der Asparagine gegenseitig bewerkstelligen, indem er sie in die inaktive Asparaginsäure überführte, wie auch WALDEN[4]) auf anderem Wege von dem nämlichen Asparagin zu beiden optisch aktiven Halogenbernsteinsäuren gelangen konnte.

Durch die verschiedensten hydrolytisch wirkenden Einflüsse, schon durch Kochen mit Wasser, sehr leicht bei höherem Drucke, wird das Asparagin verseift unter Ammoniakabspaltung[5]). JOLLES[6]) hat angegeben, daß bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in saurer Lösung eine Hälfte des N als NH_3, die andere Hälfte als Harnstoff abgespalten wird, ein jedenfalls nicht leicht verständliches Verhalten.

7. Glutaminsäure, das nächst höhere Homologon der Asparaginsäure, wurde von GORUP BESANEZ[7]) zuerst im Safte von Wickenkeimlingen aufgefunden. Noch viel verbreiteter kommt vor ihr Amid, das

8. Glutamin $H_2N \cdot CO - CH_2 - CH_2 - CHNH_2 - COOH$; entdeckt von SCHULZE und BARBIERI[8]) in Kürbiskeimlingen; früher hatten SA-

---

1) Vgl. hierzu PFEFFER, l. c.; BORODIN, Bot. Ztg., 1882, p. 589; 1878, p. 805; ZIMMERMANN, Bot. Mikrotechnik, p. 80. — 2) L. MOULIN, Journ. pharm. chim. (6), Vol. III, p. 543 (1896). Das Saccharin zeigt diese Reaktion ebenfalls. — 3) A. PIUTTI, Gazz. chim. ital., Vol. XVII, p. 126 (1887); Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 1691 (1886); Bd. XX, Ref. 510 (1887); Compt. rend., Tome CIII, p. 134 (1886); Chem. Centr., 1887, p. 510; 1888, Bd. II, p. 1529. — 4) P. WALDEN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 2766 (1895). — 5) Vgl. SCHULZE, Landw. Versuchst., Bd. XXIX, p. 233; Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1872 (1883). — 6) A. JOLLES, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV (I), p. 386 (1901); Pflüg. Arch., Bd. LXXXIV, p. 446 (1901). — 7) v. GORUP BESANEZ, Sitz.-Ber. phys.-med. Soc. Erlangen, 3. Heft, p. 125 (1877); Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 780 (1877). — 8) SCHULZE u. BARBIERI, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 199 (1877); Bd. XI, p. 712 (1878); Journ. prakt. Chem., Bd. XX, p. 385 (1879); Landw. Jahrb., Bd. VI, p. 681 (1877); Journ. prakt. Chem., Bd. XXXII, p. 433 (1885); Landw. Jahrb., Bd. XII, p. 909 (1884).

BANIN und LASKOVSKY [1]) bei ihrer chemischen Untersuchung der Keimungsvorgänge von Cucurbita die Natur dieses Amides noch nicht erkannt. Im ruhenden Kürbissamen fehlt Glutamin. SCHULZE [2]) fand das Glutamin auch in Lupinus luteus, später in Keimlingen von Helianthus, Ricinus, Picea excelsa und einer Reihe von Cruciferen. Bei den letzteren, wie bei den Caryophyllaceen tritt es vikariierend für Asparagin auf und in ähnlicher Menge wie dieses. Auch bei Farnen wurde Glutamin nachgewiesen, endlich in Beta, Spinacia [3]). In der Regel geht die Neigung zur Glutaminbildung in Keimlingen der Samen und bei dem Austreiben der unterirdischen Speicherorgane derselben Pflanze parallel. 16-tägige Kürbiskeimlinge lieferten SCHULZE und BARBIERI 1,74 Proz. der Trockensubstanz an Glutamin, und besonders die Achsenorgane waren reich daran; Picea ergab bis 2,5 Proz. an Glutamin [4]).

Nach FRANKFURT [5]) lieferten etiolierte Helianthuskeimpflanzen bald mehr Glutamin, bald mehr Asparagin; auch sah SCHULZE [6]) in manchen Cucurbitakulturen statt Glutamin mitunter mehr Asparagin als gewöhnlich auftreten. Fichtenkeimlinge sollen nach SCHULZE [7]) im Zimmer wenig Glutamin und mehr Asparagin formieren, während in Freilandkulturen nur Glutamin gefunden wurde.

Zur Isolierung des Glutamin extrahierte SCHULZE die Keimlinge mit einem Gemische von gleichen Teilen Alkohol und Wasser, und das Extrakt wurde nach Abdunsten des Alkohols mit Bleiessig gefällt. Das Filtrat von der Fällung wurde mehrere Stunden mit HCl gekocht, um die Glutaminsäure durch Verseifung zu isolieren, oder wurde mit einer nicht zu sauren $Hg(NO_3)_2$-Lösung gefällt und das Glutamin aus dem Hg-Niederschlage gewonnen [8]). In seinen Eigenschaften ist das Glutamin dem Asparagin sehr ähnlich. Die Kupferverbindung enthält nach SCHULZE [9]) 17,9 Proz. Cu und 15,9 Proz. N. Zur quantitativen Glutaminbestimmung bedient man sich wie beim Asparagin der von SACHSSE [10]) eingeführten azotometrischen Methode, oder der Bestimmung des Amidstickstoffes; nach SCHULZE [11]) zerlegt man das Amid durch zweistündiges Kochen mit $7^1/_2$- bis 10-volumprozentiger Salzsäure oder 2—2,5 Proz. H_2SO_4 und bestimmt das Ammoniak nach der Methode von SCHLOESING oder mittelst Destillation mit Magnesia.

Die bei der Eiweißhydrolyse erhältlichen Diaminosäuren sind als Stoffwechselprodukte bei der Keimung sämtlich nachgewiesen.

Das **Arginin** wurde 1886 von SCHULZE und STEIGER [12]) als eine für die Chemie überhaupt neue Substanz in Lupinenkeimlingen entdeckt.

1) A. SABANIN u. N. LASKOVSKY, Landw. Versuchsst., Bd. VIII, p. 405 (1875). — 2) SCHULZE, Landw. Jahrb., Bd. VII, p. 431 (1878). — 3) SCHULZE, Landw. Versuchst., Bd. XLVII, p. 33 (1896); Bd. XLIX, p. 442 (1898); Zeitschr. phys. Chem., Bd. XX, p. 327 (1894). — 4) SCHULZE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXIV, p. 18 (1897). — 5) S. FRANKFURT, Landw. Versuchst., Bd. XLIII, p. 145. — 6) SCHULZE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XX, p. 306 (1894). — 7) SCHULZE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXII, p. 411, 414 (1896). — 8) Vgl. SCHULZE, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXII, p. 325 (1883); SCHULZE u. BARBIERI, l. c. (1877). — 9) SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 1882 (1896). Über die Eigenschaften des Glutamin noch BOSSHARD, Dissert. Zürich, 1883; SCHULZE u. BOSSHARD, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 312 (1883). — 10) R. SACHSSE, Landw. Versuchst., Bd. XVI, p. 61 (1873); SACHSSE u. KORMANN, ibid., Bd. XVII, p. 88 (1874); SACHSSE u. BRUMME, Journ. prakt. Chem., Bd. 6, p. 118; SACHSSE, Chem. u. Physiol. der Farbstoffe, Kohlenhydrate etc. (1876). — 11) SCHULZE, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXI, p. 233 (1885). Auch SCHULZE u. BOSSHARD, Versuchst., Bd. XXIX, p. 399; Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 56 (1884). — 12) E. SCHULZE u. E. STEIGER, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 1177 (1886).

Diese Forscher versetzten das Wasserextrakt aus den Keimlingen mit Bleiessig, fällten das Filtrat von diesem Niederschlage mit Merkurinitrat, und gewannen durch Zerlegen des Quecksilberniederschlages eine Fraktion, in der zuerst Asparagin, und aus dessen Mutterlauge Argininnitrat durch Kristallisation abgeschieden wurden. Durch seine Löslichkeit in heißem verdünnten Alkohol ist das letztere vom Asparagin leicht zu trennen. Später wendete SCHULZE die Phosphorwolframsäurefällung zur Isolierung des Arginin an. Lupinen lieferten 3—4 Proz. Arginin, Cucurbita [1]) etwas weniger. In der Folge gewann SCHULZE [2]) aus der Trockensubstanz der Kotyledonen 14-tägiger Lupinenkeimpflanzen mehr als 4,22 Proz. Arginin. Auch aus Soja wurde Arginin erhalten [3]). Sehr viel Arginin entdeckte SCHULZE [4]) sodann in Coniferenkeimlingen, wo es unter den Aminosäuren dominiert. Es enthielten 2-wöchentliche etiolierte Keimlinge von

Abies pectinata	4,04 % Gesamt-N	2,98 % Eiweiß-N	0,87 % Diamino-N
Picea excelsa	5,73 „	3,13 „	1,68 „

Vom Gesamtstickstoff enthielten:

	Eiweiß-N	Diamino-N	anderer N
Grüne Tannenkeimlinge	73,8 Proz.	21,5 Proz.	4,7 Proz.
etiolierte Fichtenkeimlinge	54,6 „	29,3 „	16,1 „
Fichte im Freiland	64,4 „	14,9 „	20,7 „

was auch dem hohen Gehalt des Fichtensamenproteins an Diamino-N entspricht (40 Proz.) und der Tatsache, daß das Reserveproteid der Fichte nach RONGGER [5]) 10,3 Proz. Arginin bei der Hydrolyse liefert. Auch SUZUKI [6]) fand viel Arginin in etiolierten Keimlingen von Cryptomeria und Pinus, während Gingkokeimlinge nur wenig Arginin enthielten. Übrigens spielt das Arginin eine ähnliche Rolle im Eiweißumsatz in den Coniferenlaubtrieben. In kleineren Mengen ist übrigens Arginin in allen Keimpflanzen gefunden worden, wo man danach suchte [Lupinus albus [7]), Vicia sativa [8]) u. a.]. Bei Lupinus luteus hat SCHULZE [9]) den Argininggehalt der Keimlinge in verschiedenen Entwicklungsstadien quantitativ bestimmt. Es betrug der Argininggehalt bei 2—3-tägigen Pflanzen 1,24 Proz. der Trockensubstanz, bei 3—4-tägigen 1,56—1,74 Proz., bei 6-tägigen 2,35 Proz., bei 11-tägigen 3,23 Proz., bei 15—16-tägigen 3,78 Proz., bei 19—20-tägigen Pflanzen 3,84 Proz. in Dunkelkultur. SCHULZEs weitere Zahlen zeigen, daß die Argininbildung und der Eiweißverlust etwa in gleichem Schritte gehen. Auf 100 Teile Eiweißverlust kamen etwa 6,44 Teile gebildetes Arginin. Nach den Autolysenversuchen von SCHULZE und CASTORO [10]) dürfte das Keimlingsarginin wenigstens bei Lupinus ein primäres Eiweißspaltungsprodukt sein. Zu bemerken ist ferner, daß das von SCHULZE [8]) in Vicia nachgewiesene Guanidin wahrscheinlich als Spaltungsprodukt des Arginin aufzufassen

---

1) SCHULZE u. STEIGER, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XI, p. 43 (1887). — 2) SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 1098 (1891); Landw. Jahrb., Bd. XXI, p. 105 (1892). — 3) SCHULZE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XII, p. 405 (1888). — 4) SCHULZE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXII, p. 435 (1896). — 5) RONGGER, Landw. Versuchst., Bd. LI, p. 107 (1899). — 6) SUZUKI, Bull. Coll. Agricult. Tokyo, Vol. IV, p. 1, 25 (1900). — 7) WASSILIEFF, l. c.; SCHULZE u. CASTORO, l. c. — 8) SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 658 (1892); Zeitschr. phys. Chem., Bd. XVII, p. 193 (1892); Landw. Versuchst., Bd. XLVI, p. 383 (1895); Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXX, p. 241; Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 66 (1903). — 9) E. SCHULZE, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 381 (1904). — 10) E. SCHULZE u. N. CASTORO, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIII, p. 170 (1904).

ist. Da Guanidin durch KUTSCHER und OTORI[1]) auch unter den Produkten der Pankreasautolyse gefunden worden ist, so ist daran zu denken, ob es nicht eine enzymatische Guanidinabspaltung aus Arginin gibt. Argininspaltende Enzyme wären wohl noch in Keimlingen aufzufinden. Die Bernsteinsäure, welche SCHULZE und CASTORO aus manchen Keimlingen darstellten, könnte teilweise ebenfalls aus Arginin durch Oxydation entstehen.

Lysin und Histidin gewann SCHULZE[2]) aus den Kotyledonen 2—3-wöchentlicher etiolierter Lupinenkeimlinge gleichfalls und isolierte diese Stoffe nach den Methoden von KOSSEL (vgl. p. 28). 560 g lufttrockene Kotyledonen lieferten etwa 45 g Argininnitrat, 2,5 g Histidinchlorid und 1 g Lysinpikrat. Auch Lupinus albus, sowie die Coniferenkeimlinge lieferten diese beiden Basen.

Als Zerfallsprodukte von Nukleinsäuren sind wahrscheinlich die geringen Mengen von Xanthin, Hypoxanthin und Guanin aufzufassen, welche man in Keimpflanzen verbreitet vorgefunden hat. SALOMON[3]) konstatierte zuerst Xanthin und Hypoxanthin im Keimlingssafte aus gelben Lupinen (0,2 Proz.); beide Purinbasen lassen sich auch aus Malzkeimen leicht darstellen. Auch SCHULZE[4]) fand in Lupinenkeimlingen die beiden genannten Basen, ebenso in Vicia sativa, Cucurbita[5]), MENOZZI[6]) ferner in Phaseolus. Das Guanin ist nach SCHULZE und BOSSHARD[7]) verbreitet und wurde in Gräsern, Leguminosen und Cucurbitakeimlingen konstatiert. Nur Adenin ließ sich bisher in Keimlingen nicht nachweisen; es könnte noch aufgefunden werden.

Eine beim Kochen mit Salzsäure Guanin liefernde Verbindung ist das Vernin, dessen Konstitution noch unbekannt ist, und welches in geringer Menge von SCHULZE und BOSSHARD[8]) recht verbreitet in Keimlingen aufgefunden worden ist. Vernin entspricht der Formel $C_{16}H_{20}N_8O_8 + 3\,H_2O$; es ist in kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser leicht löslich, löslich in Säuren, unlöslich in Alkohol, und ist durch $Hg(NO_3)_2$ und $AgNO_3$ fällbar.

Das Allantoin ist möglicherweise ebenfalls als Derivat (Oxydationsprodukt?) von Nukleinbasen aufzufassen, es ist in Pflanzen bisher nicht häufig gefunden worden und für ungekeimte Samen nur von RICHARDSON und CRAMPTON[9]) angegeben (Weizenkeim 0,5 Proz.). Allantoin ist interessant durch seine Entstehung aus Harnsäure bei der Oxydation durch $KMnO_4$.

Nach SCHULZE und WINTERSTEIN[10]) ist es nicht unwahrscheinlich, daß auch das durch MAQUENNE und PHILIPPE[11]) als Pyridinderivat erkannte Ricinin aus den Keimpflanzen von Ricinus communis ein Umsatzprodukt des Eiweißstoffwechsels darstellt. SCHULZE und WINTER-

1) FR. KUTSCHER u. OTORI, Centr. Physiol., 1904, p. 248. — 2) SCHULZE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXVIII, p. 465 (1899). — 3) G. SALOMON, Dubois' Arch., 1881, p. 166, 361; Bot. Jahresber., 1880, Bd. I, p. 290. — 4) SCHULZE, Landw. Jahrb., 1883, p. 909; Journ. prakt. Chem., 1883, p. 337. In Vicia: Landwirtsch. Versuchst., Bd. XLVI, p. 383 (1895). — 5) SCHULZE u. STEIGER, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XI, p. 43 (1887). — 6) MENOZZI, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 619 (1888). — 7) SCHULZE u. BOSSHARD, Zeitschr. phys. Chem., Bd. IX, p. 420 (1885); Journ. prakt. Chem., Bd. XXXII, p. 433 (1885). — 8) SCHULZE u. E. BOSSHARD, Zeitschr. phys. Chem., Bd. X, p. 80 (1886); Journ. prakt. Chem., Bd. XXXII, p. 432 (1885); Landw. Versuchst., Bd. XLVI, p. 383 (1895); WASSILIEFF, l. c. — 9) CL. RICHARDSON u. CRAMPTON, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 1180 (1886); SCHULZE u. BOSSHARD, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IX, p. 420 (1885). — 10) E. SCHULZE u. E. WINTERSTEIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIII, p. 211 (1904). — 11) L. MAQUENNE u. L. PHILIPPE, Compt. r., Tome CXXXVIII, p. 506; Tome CXXXIX, p. 840 (1904); Bull. soc. chim. (3), Tome XXXIII, p. 103 (1905).

STEIN erhielten aus etiolierten Ricinuskeimlingen 2,43 Proz., aus grünen Keimpflanzen nur 1,33 Proz. der Trockensubstanz an Ricinin. Mit dem Ricinin ist das früher von SCHULZE[1]) angegebene „Ricidin" identisch. Ricinin kristallisiert leicht, schmilzt bei 201,5° (corr.) und gibt eine der Murexidprobe ähnliche Reaktion, sowie die WEIDELsche Reaktion. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_8H_8N_2O_2$. Mit Alkali erhitzt liefert es Methylalkohol und Ricininsäure $C_7H_6N_2O_2$. Über seine Konstitution vergleiche das Kapitel über Pyridinbasen.

Cholin und Betain, welche in Keimlingen weit verbreitet vorkommen [SCHULZE[2])], aber auch schon im ungekeimten Samen nachgewiesen werden konnten (bei Vicia), sind Derivate des Lecithin und hängen mit dem Eiweißstoffwechsel nicht zusammen. Erwähnung verdient endlich noch das Schicksal der schwefelhaltigen Gruppen der Reserveproteide bei der Keimung. Abspaltung von Cystin, Cystein oder α-Thiomilchsäure ist bisher bei der Samenkeimung nicht konstatiert worden, doch wahrscheinlich als primärer Spaltungsprozeß anzunehmen. SCHULZE, UMLAUFT und ULRICH[3]) fanden zuerst, daß sich bei der Keimung die Sulfate auf Kosten des Eiweißschwefels vermehren. Später untersuchte besonders TAMMANN[4]) eingehend die Schicksale des Schwefels bei der Keimung der Erbse. Im ungekeimten Samen wurde Gesamt-S als SO_3 bestimmt; gefunden wurden 0,356—0,362 Proz.; hiervon waren als SO_3 präformiert 0,067—0,073 Proz., also etwa $^1/_5$ des Gesamtschwefels. Ätherschwefelsäuren waren nur spurenweise vorhanden. Bei der Keimung im Dunklen nahm die SO_3-Menge zu und erreichte die 3-fache Anfangsmenge, ihr Maximum, binnen 10 Tagen. Nach 24-stündiger Quellung und 25-tägiger Vegetation im Dunklen enthielten die Keimlinge 0,191 Proz. SO_3, im Licht erwachsen aber 0,152 Proz. ihres ursprünglichen Gewichtes. Die Ätherschwefelsäuremenge war bei den Dunkelpflanzen bedeutend geringer als bei den Lichtpflanzen, welche 0,019 Proz. hiervon aufwiesen. Im übrigen sind die Verhältnisse des Schwefels bei der Keimung noch gänzlich unbekannt.

Auch die Phosphorsäure wurde in ihren Veränderungen bei der Keimung durch TAMMANN näher verfolgt. Entgegen früheren Angaben von KELLNER[5]) nimmt die Menge der freien Phosphorsäure bei der Keimung zu. Ungekeimte Erbsen enthielten in TAMMANNs Versuchen 0,324 Proz. P_2O_5, 12-tägige etiolierte Keimlinge 0,443 Proz. Später kam SCHIMPER[6]) auf Grund mikrochemischer Untersuchungen zu demselben Ergebnisse, welches POSTERNAK[7]) in Zweifel zog, IWANOFF[8]) jedoch auf Grund besserer Methoden bestätigen konnte. Dem letztgenannten Autor zufolge vermögen die Kotyledonen von Phaseolus und Vicia diese Bildung von „anorganischem Phosphat" aus organischen P-Verbindungen wahrscheinlich nicht zu vollziehen, während die Abspaltung von Phosphorsäure in Wurzel und Hypokotyl reichlich vor sich geht. In einer weiteren Arbeit teilt IWANOFF[9]) folgende Analysenergebnisse mit: (Vicia sativa). Von der Gesamtphosphorsäure fallen auf:

1) E. SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 2197 (1897). — 2) E. SCHULZE, Landw. Versuchst., Bd. XLVI, p. 383 (1895); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XVII, p. 193 (1892); Bd. XI, p. 365 (1887); Bd. XII, p. 405 (1888). — 3) E. SCHULZE, W. UMLAUFT u. A. URICH, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1314 (1876); SCHULZE, ibid., Bd. XI, p. 1234 (1878); Landw. Jahrb., Bd. VII, p. 438 (1878). — 4) G. TAMMANN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. IX, p. 416 (1885). — 5) O. KELLNER, Landw. Versuchst., Bd. XVII, p. 408 (1874). — 6) SCHIMPER, Flora, 1890. — 7) POSTERNAK, Rev. gén. Bot., No. 133 (1900). — 8) L. JWANOFF, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVI, p. 365 (1901). — 9) JWANOFF, Phosphorverwandl. b. d. Keimung d. Samen, 1902 (russisch), zit. v. ZALEWSKI, l. c.

	im Samen	10-tägige	20-tägige	27—29-täg.	40-tägige Keimlinge
Anorgan. Phosphate	11,4	48,1	81,6	80,2	93,7 Proz.
Lecithin	11,6	-	—	6,6	—
Eiweißstoffe	52,5	37,4	15,0	13,7	0,0?
Organ. Phosphate	25,7	9,8	0,0	5,1	—

Aus diesen, allerdings noch weiter auszudehnenden Beobachtungen geht hervor, daß sowohl Lecithin als phosphorhaltige Proteide bei der Abspaltung der Phosphorsäure im Keimungsprozesse beteiligt sind. Auch ANDRÉ[1]) erkannte, daß sowohl Lecithin als Eiweißstoffe hierbei eine Rolle spielen. Interessante Daten hierüber verdanken wir endlich ZALESKI[2]), welcher bei Lupinus angustifolius (Dunkelkeimlinge) folgende Werte bestimmte:

	10-tägige		15-tägige		25-täg. Keimlinge	
	Achsenorg.	Kotyl.	Achsenorg.	Kot.	Achsenorg.	Kotyl.
Gesamt-P als $Mg_2P_2O_7$	0,3023	0,5075	0,4656	—	0,5137	0,2784
Lecithin-P „ „	0,0144	0,2520	0,0159	—	0,0200	0,0525
Eiweiß-P „ „	0,0174	0,0300	0,0160	—	0,0158	
Phosphat-P „ „	0,2018	0,1640	0,2634	—	0,4014	

Unbekannt ist, welchen Anteil Nukleoproteide und Reserveproteide an der Abspaltung der Phosphorsäure haben, und es ist hier insbesondere die Entscheidung von Bedeutung, ob die Phytovitelline phosphorhaltig sind oder nicht.

Methodische Bemerkungen über Auffindung und Isolierung der einzelnen Aminosäuren. Trotz dem außerordentlichen Aufwand von Mühe und Arbeitskraft, welche namentlich E. SCHULZE und dessen Schüler der Methodik auf diesem Gebiete gewidmet haben, können wir die bisher vorhandenen Methoden noch nicht als ausreichend ansehen; sie genügen noch nicht zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Aminosäuren. Wahrscheinlich darf man auch annehmen, daß manche Eiweißzerfallsprodukte von Keimlingen noch unbekannt sind. Die neuen Methoden von FISCHER, welche auf Trennung der Aminosäuren als salzsaure Äthylester durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck beruhen, sind auf den Keimlingsstoffwechsel noch nicht angewendet worden und dürften jedenfalls die Erkenntnis der tatsächlichen Zusammensetzung der Keimlinge in den verschiedenen Altersstadien noch erheblich zu fördern imstande sein. Das Aminosäurengemisch in Keimpflanzen in jedem gegebenen Falle mit Genauigkeit zu analysieren, die einzelnen Aminosäuren nebeneinander nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen, ist eine physiologische Aufgabe von größter Wichtigkeit, ohne deren Lösung an ein Erkennen der Vorgänge bei der Eiweißregeneration kaum gedacht werden kann. Einstweilen wäre es immerhin auch von hohem Werte eine Reihe von Bestimmungen des Proteinstickstoffes, Monamino-, Diamino- und Ammoniakstickstoffes in Keimlingen durch verschiedene Altersstadien hindurch vorzunehmen, wozu die Methoden von HAUSMANN (vgl. p. 14) dienen können, da auch solche Untersuchungen noch fehlen. Die sehr genau ausgearbeiteten Trennungsmethoden einzelner Aminosäuren, welche SCHULZE im Laufe vieler Jahre ausfindig gemacht hat, können hier unmöglich in extenso und in einer das Original ersetzenden Weise mitgeteilt werden, weshalb

1) ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXXXII (1901). — 2) W. ZALESKI, Ber. bot. Ges., Bd. XX, p. 426 (1902).

hier auf die leicht zugänglichen wiederholt gegebenen trefflichen Vorschriften des genannten Forschers direkt rückverwiesen werden muß[1]). Kaum mehr als einigen orientierenden Wert kann man dem Versuche BELZUNGS[2]) beimessen, die Aminosäuren an Schnitten aus Keimpflanzen, welche in konzentriertes Glyzerin eingelegt werden, mikroskopisch zu diagnostizieren. Viele Angaben über Erkennung von Aminosäuren, Diaminosäuren, Purinbasen etc. sind auch in dem Kapitel über die allgemeine Chemie der Eiweißstoffe reproduziert worden.

§ 4.

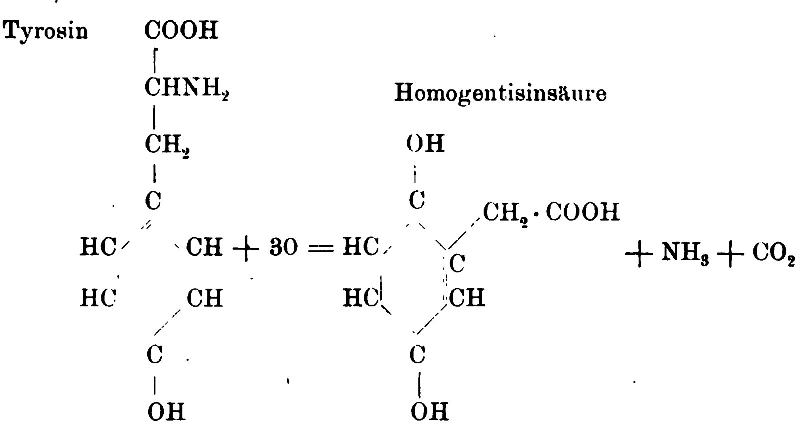
Sekundäre Veränderungen der primären Produkte der Eiweißspaltung und der Vorgang der Eiweißregeneration in der Keimpflanze.

Seit LIEBIG[3]) 1844 die Eiweißbildung in der Pflanze durch eine Entstehung der Proteinstoffe aus Zucker und Ammoniak erklären wollte, hat keine Erscheinung in der Geschichte des Problems der Eiweißformation in Keimpflanzen eine größere Bedeutung besessen, als die durch PASTEUR entdeckte auffallende Ansammlung von Asparagin in verdunkelten Keimlingen von Leguminosen, besonders nachdem PFEFFER 1872 nachgewiesen hatte, daß die Verarmung an Zucker in den verdunkelten Keimlingen die Proteinsynthese hemmt und die Anhäufung von Asparagin begünstigt. Die nächstliegende Annahme, daß das Asparagin als Zwischenprodukt im normalen Gange des Stoffwechsels von Reserveprotein zum neugebildeten Eiweiß aufzufassen sei, fand zahlreiche Vertreter, und es fehlte nicht an Bemühungen, den Prozeß der Eiweißbildung aus Asparagin und Zucker durch chemische Gleichungen zu illustrieren[4]). Die Arbeiten von SCHULZE förderten manche Tatsache zu Tage, welche geeignet war, diese Auffassung zu modifizieren. Es ergab sich einmal die bereits von PFEFFER ins Auge gefaßte Tatsache, daß statt Asparagin auch andere Aminoderivate wie Glutamin, Arginin dominieren können, und sodann ließ sich in manchen Fällen die Ähnlichkeit der Zusammensetzung des Aminosäurengemisches in Keimpflanzen mit der Zusammensetzung von Eiweißhydratationsgemischen nicht verkennen. Der wegen seiner Einseitigkeit nicht geglückte Versuch SCHULZES, das Dominieren einzelner Aminosäuren durch Nichtverbrauch derselben zu erklären, und so die Auffassung, daß primär eine normale Eiweißhydrolyse stattfindet mit der so auffällig differenten tatsächlichen Zusammensetzung des Aminosäurengemisches in Einklang zu bringen, wurde bereits erwähnt. Im Voranstehenden wurde auch bereits kurz ausgeführt, daß wir die Differenzen in der zwischen den quantitativen Verhältnissen der künstlichen Spaltungsprodukte des Reserveproteins und den in keimenden Samen vorkommenden Aminosäurengemischen vor allem auf sekundäre unmittelbar an die Proteolyse sich anschließende Prozesse zurückführen müssen.

In manchen Fällen hat sich allerdings bereits ergeben, daß eine Konkordanz zwischen den Hydratationsprodukten der Reserveproteide

1) E. SCHULZE, Landw. Versuchst., Bd. XXXIII, p. 124 (1887); Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXII, p. 411 (1896); SCHULZE u. CASTORO, l. c.; SCHULZE, ibid., Bd. XXIV, p. 18 (1897); SCHULZE u. BOSSHARD, ibid., Bd. IX, p. 443 und viele der im vorangehenden zit. Arbeiten von SCHULZE. — 2) E. BELZUNG, Ann. sc. nat. Bot. (7), Tome XV, p. 203 (1893); Journ. de Bot., 1893, p. 87. Kritik b. SCHULZE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XX. — 3) LIEBIG, Lieb. Ann., Bd. LI, p. 287 (1844). — 4) Vgl. z. B. HENNEBERG, Landw. Versuchst., Bd. 16, p. 184 (1873).

und der Zusammensetzung der Keimlinge herrscht. So läßt sich ungezwungen der reichliche Arginingehalt von Coniferenkeimlingen mit dem hohen Gehalt der Reserveproteide aus Coniferensamen an Diaminostickstoff in Beziehung setzen, und man darf erwarten, daß bei der weiteren Erforschung dieser Verhältnisse sich noch mancher andere ähnliche Befund ergeben wird. Im Gegensatze hierzu bildet das Verschwinden oder wenigstens eine auffällig starke Verminderung einer Aminosäure, welche bei der Hydrolyse der Reserveproteide reichlich erhalten wird, ein gutes Beispiel für die Wirkung sekundär einsetzender Veränderungen. So ließ sich besonders für das Tyrosin dartun, daß es in Lupinus albus in den ersten Keimungsstadien sehr reichlich auftritt, jedoch alsbald durch ein Enzym weiter verändert wird. BERTEL, welcher in meinem Laboratorium diese Verhältnisse näher verfolgt hat, fand, daß der Sitz dieses Enzyms (**Tyrosinase**) besonders an der Grenze von Hypokotyl und Wurzel und im obersten Teile der Wurzel sich befindet, und daß man im Wurzelbrei in Chloroform-Autolyse die Umwandlung des Tyrosins in Homogentisinsäure leicht sicherstellen kann, wie sie zuerst BAUMANN und WOLKOW[1]) im Tierkörper fanden und später GONNERMANN[2]) in der Zuckerrübe für das Pflanzenreich wieder entdeckte.



Die Homogentisinsäure häuft sich in den chloroformierten Keimlingen stark an, während in der normalen lebenden Pflanze wegen der rasch folgenden weiteren oxydativen Veränderungen nicht so viel von dieser Säure nachgewiesen werden kann. So kommt es, daß das Tyrosin rasch vermindert wird, und SCHULZE nur relativ viel kleinere Mengen hiervon konstatierte, als BERTEL bei seinen Chloroformobjekten. Wenn sich die Angaben von FALTA und LANGSTEIN[3]) bestätigen, so darf man auch

1) WOLKOW u. E. BAUMANN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XV, p. 228 (1891); BAUMANN, ibid., Bd. XVI, p. 268 (1892); Bd. XX, p. 219 (1894). — 2) M. GONNERMANN, Pflüg. Arch., Bd. LXXXII, p. 289 (1900). Übrigens führte schon früher BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Journ. pharm. chim. (6), Tome VIII, p. 385 (1898) die Schwarzfärbung der Fabahülsen auf Tyrosin und dessen enzymatische Spaltungsprodukte zurück. Über Tyrosinase auch C. GESSARD, Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 774 (1904). — 3) W. FALTA u. L. LANGSTEIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVII, p. 513 (1903); ABDERHALDEN u. FALTA, ibid., Bd. XXXIX, p. 143 (1903); O. NEUBAUER u. FALTA, ibid., Bd. XLII, p. 81 (1904); LANGSTEIN, Verhandl. Naturf.-Ges. Kassel, 1903, Bd. II, p. 70; W. FALTA, Biochem. Centr., Bd. III, No. 6 (1904). Über Homogentisinsäure noch: H. HUPPERT, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIII, p. 412 (1897); G. DENIGÈS, Chem. Centr. 1897, Bd. I, p. 338. Phenyl-α-aminooxypropionsäure: ERLENMEYER, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 36 (1895).

die Möglichkeit einer Entstehung von Homogentisinsäure aus Phenylalanin ins Auge fassen, so daß nicht nur Tyrosin diese Veränderung erleidet. Andere sekundäre Vorgänge von oxydativem Charakter, mit Ammoniakabspaltung, Kohlensäureabspaltung (wofür die Tyrosinverarbeitung in jeder Hinsicht ein lehrreiches Beispiel abgibt) darf man wohl sicher in der verschiedensten Form von Keimpflanzen voraussetzen. Der Fall des Tyrosinabbaues ist auch deshalb von Bedeutung, weil hierbei Enzymwirkungen zweifellos sichergestellt sind: die Tyrosinase führt die Aminosäure in Homogentisinsäure über und eine Oxydase verändert die letztere weiter in noch nicht näher bekannte Derivate.

Von großem Interesse wäre es, sicherzustellen, ob bei Keimpflanzen ammoniakabspaltende, CO_2-abspaltende Enzyme anderer Art, oder Oxydasen vorkommen, welche auf Aminosäuren in bestimmter Art einwirken; hierüber ist noch nichts bekannt. GONNERMANN[1]) hat zwar Emulsinpräparate hinsichtlich einer Wirkung auf Säureamide, Imide und Aminsäuren untersucht, doch wurden keine in unserer Frage entscheidende Resultate erhalten. Erwähnt seien an dieser Stelle auch SCHULZEs Befunde von Guanidin in Keimpflanzen, welches wahrscheinlich aus der Umsetzung von Arginin stammt, ferner die mehrfach gemachte Beobachtung von Bernsteinsäure in Keimlingen, welche allerdings sehr verschiedenen Ursprung haben kann.

Wie die Bildung von Homogentisinsäure aus Tyrosin zeigt, haben wir unter den noch unbekannten Umsetzungen der primären proteolytischen Produkte gewiß auch Bildung von stickstofffreien Stoffen zu erwarten. Von den einschlägigen Fragen, die einer experimentellen Behandlung bisher noch fast gänzlich entbehren, ist besonders das Problem der Zuckerbildung aus Eiweiß von Interesse. Die Möglichkeit solcher Vorgänge ist sowohl durch tierphysiologische Beobachtungen[2]) gestützt, als auch durch die Tatsache, daß Kohlenhydratgruppen im Eiweißmolekül stets mehr oder weniger reichlich nachgewiesen werden können. Allerdings ist es wahrscheinlich, daß Umsetzungen noch unbekannter Natur bei der Zuckerbildung aus Eiweißstoffen in Frage kommen dürften: die bisher hierüber von PALLADIN[3]), ferner von LOEW[4]) geäußerten Vermutungen halte ich jedoch noch nicht für entsprechend begründet, und ebensowenig die Theorie von F. MÜLLER[5]), daß das Leucin bei der Zuckerbildung aus Eiweiß eine bedeutsame Rolle spiele. Übrigens ist man auf zoophysiologischer Seite derzeit geneigt, für die Zuckerbildung auf Kosten von Eiweiß nicht so die Glukosamingruppen als die Aminosäurereste in Betracht zu ziehen. Insbesondere Alanin, Diaminopropionsäure stehen in naher Beziehung zur Glyzerinsäure und Glyzerose[6]). Auch hat die weite Verbreitung desamidierender Enzyme im Tierkörper Beachtung gefunden[7]). Für das Studium der Frage bei Keimlingen wäre es jedenfalls zunächst nötig, das Anwachsen von Zucker und Kohlen-

1) GONNERMANN, Pflüg. Arch., Bd. LXXXIX, p. 493 (1902); Bd. XCV, p. 278 (1903). — 2) Zuerst durch CLAUDE BERNARD für die Glykogenbildung behauptet: vgl. die Zusammenfassung des gegenwärtigen Standes der Frage von LANGSTEIN, Ergebn. d. Physiol., 1. Jahrg. (1902), Bd. I, p. 63 ff. — 3) W. PALLADIN, Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 126 (1889). — 4) O. LOEW, Hofmeisters Beitr., Bd. I, p. 567 (1902). — 5) Vgl. LANGSTEIN, l. c., p. 105; BENDIX, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXII, p. 479 (1901); WOHLGEMUTH, Centr. f. Physiol., 1900, p. 366; B. SCHÖNDORFF, Pflüg. Arch., Bd. LXXXVIII, p. 339 (1902). — 6) Vgl. hierzu: LANGSTEIN, Verhandl. Ges. Naturforsch. Kassel, 1903, Bd. II, p. 430; C. NEUBERG u. SILBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 341 (1904). — 7) Hierzu: S. LANG, Hofmeist. Beitr., Bd. V, p. 321 (1904).

hydraten in der Verdunklung im Zusammenhange mit dem Eiweißzerfall durch ausführliche analytische Daten klarzulegen.

Beim Wachstum von Keimlingen im Dunklen ließ sich bisher eine reichliche Bildung von Ammoniak, wie sie bei Pilzen, die auf einem an Eiweißstoffen oder Aminosäuren sehr reichen Nährsubstrat wachsen, nicht beobachten [1]. Der gefundene Amidstickstoff scheint fast ausschließlich in Form von Säureamiden (Asparagin, Glutamin) vorzukommen. Doch wäre eine nähere Entscheidung noch erwünscht. Die früher mehrfach ausgesprochene Behauptung, daß Stickstoff als Endprodukt des Stoffwechsels bei der Keimung erscheine [MULDER [2], M. SCHULZ [3]] hat sich in den genaueren Untersuchungen hierüber, welche SCHLOESING [4]) anstellte, als unrichtig ergeben. Desgleichen ist es durch die vorliegenden Untersuchungen hinreichend bewiesen, daß die von BELZUNG und anderen Autoren vertretene Ansicht, als ob in den Keimpflanzen auf Kosten des Eiweiß-N Salpetersäure gebildet werden könnte, nicht zutrifft [SCHULZE [5]].

Bei der Würdigung der Bedeutung, welche die Ansammlung einzelner Aminosäuren, vor allem des Asparagins, in verdunkelten Keimlingen besitzt, ist nicht zu übersehen, daß die betreffende Umsetzung in keiner Weise eine hervorragende Eignung gerade dieser einen Aminosäure als Stickstoffmaterial zur Eiweißregeneration beweisen kann. HARTIG [6], dem das Verdienst zuzuschreiben ist, die große Verbreitung des Asparagins bei der Keimung frühzeitig erkannt zu haben, schrieb dem „Gleis“, wie er die kristallisierbaren Produkte des Eiweißzerfalles nannte, eine ähnliche Rolle zu, wie dem Zucker im Kohlenhydratstoffwechsel. Auch BORODIN [7] meinte, daß es zum normalen Eiweißstoffwechsel gehöre, daß fortdauernd Asparagin gebildet und weiter verarbeitet werde. Wenig begründete Hypothesen, welche dem Asparagin eine wichtige konstante Rolle bei der Eiweißregeneration zuschrieben, waren jene von C. O. MÜLLER [8] und MERCADANTE [9]. Andererseits hatte früher BOUSSINGAULT [10] das Asparagin geradezu für ein dem Harnstoff vergleichbares Stoffwechselendprodukt erklärt, welches aber durch Vermittlung der Wirkung des Lichtes noch Verwendung im Stoffwechsel finden könne.

In einer ähnlichen Lage wie eine Asparagin speichernde Keimpflanze im Dunklen, die keine Gelegenheit hat, ihren aufgebrauchten Vorrat an Kohlenhydraten genügend zu ergänzen, befindet sich etwa ein Pilz auf einem zuckerarmen aber aminosäure- respektive albumosenreichen Nährboden, Wir wissen von letzterem (vgl. p. 94), daß er reichlich oxalsaures Ammoniak formiert auf Kosten der Aminosäuren,

---

1) Frühere Angaben: HOSAEUS, Jahresber. Agrik.-Chem., 1867, p. 100; RAUWENHOFF, Linnaea, 1859—60, Bd. XXX, p. 219 dürften bakterielle Prozesse nicht ausgeschlossen haben. Über kleine NH_3-Mengen in Keimpflanzen vgl. SCHULZE u. CASTORO, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVIII, p. 202 (1903); GODLEWSKI, Krakauer Akad., 1903. — 2) MULDER, Physiol. Chem. (1844), p. 849. — 3) M. SCHULZ, Journ. prakt. Chem., Bd. LXXXVII, p. 129 (1862). — 4) TH. SCHLOESING, Compt. rend., Tome CXX, p. 1278 (1895). Auch schon ATWATER u. ROCKWOOD, Amer. chem. Journ., Vol. VIII, p. 327 (1887) kamen zu dieser Ansicht. Ferner neuestens N. CASTORO, Landw. Versuchst., Bd. LX, p. 41 (1904). — 5) E. SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 82 (1896). — 6) TH. HARTIG, Entwicklungsgesch. d. Pflanzenkeims (1858), p. 128. — 7) BORODIN, Bot. Ztg., 1878, p. 801. Vgl. auch E. SCHULZE, Landw. Jahrb., 1880, p. 730. — 8) C. O. MÜLLER, Ein Beitrag z. Kenntn. d. Eiweißbildg., Dissert. Leipzig, 1886. — 9) MERCADANTE, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 823 (1875). — 10) BOUSSINGAULT, Compt. rend., Tome LVIII, p. 917. Auch PRIANISCHNIKOFF, Versuchst., Bd. XLVI, p. 458 (1896).

finden hingegen bei den Keimpflanzen nur die Bildung von Asparagin, die wir kaum mit dem Stoffwechselprozeß des Pilzes chemisch parallelisieren können. Manche physiologischen Gesichtspunkte könnten es nahelegen, in beiden Fällen oxydative Veränderungen der Eiweißhydratationsprodukte anzunehmen. PALLADIN[1], O. LOEW[2]) und andere Forscher [auch E. SCHULZE und CASTORO[3]] haben in der Tat das Wesen der Asparaginbildung in Oxydationsprozessen gesucht, und der erstgenannte Autor das Asparagin in etwas einseitiger Weise geradezu als „Nebenprodukt der transitorischen Stärkebildung" hingestellt. Doch fehlt wohl noch jede festere chemische Basis auf diesem Gebiete, und man muß sich gestehen, daß das Wesen der Asparaginbildung derzeit noch gänzlich in Dunkel gehüllt ist. Die Oxydationshypothese wäre auch dann noch nicht als einwandfrei bewiesen zu betrachten, wenn es sich durch weitere Untersuchungen bewahrheiten sollte, daß die Asparaginspeicherung im sauerstofffreien Raume, wie PALLADIN behauptet hatte, sistiert wird.

Nach den Darlegungen von PRIANISCHNIKOFF[4]) findet ein Parallelismus zwischen der Kurve des Eiweißzerfalls und der Kurve der Asparaginbildung in der Keimpflanze statt, und die beiden Maxima fallen sehr nahe zeitlich aneinander. Doch wissen wir derzeit noch nicht im mindesten, welche primären Produkte der Proteolyse das hauptsächliche Material zur Asparaginbildung abgeben, da hinreichend genaue Methoden zur Eruierung des jeweils vorhandenen Gemisches von Aminosäuren in den Keimlingen noch fehlen. Auch in der letzten Arbeit von SCHULZE und CASTORO tritt dies sehr stark hervor, und es war bisher nur möglich festzustellen, daß während des Keimungsverlaufes und der Asparaginanreicherung manche Aminosäuren (bei Lup. albus Tyrosin, Leucin, auch Arginin) verschwinden, ohne daß wir sagen können (mit Ausnahme des Tyrosins), wozu sie verbraucht werden. Bemerkt sei, daß übrigens eine Reihe regelmäßig auftretender proteolytischer Produkte, wie Glykokoll, Alanin, Tryptophan, Pyrrolidinkarbonsäure und manche andere noch nicht in Keimlingen nachgewiesen sind. Es ist daher vor allem zu entscheiden, was mit diesen Stoffen, die primär wohl aus dem Reserveeiweiß entstehen müssen, im Keimungsstoffwechsel geschieht, und ob sie mit der Asparaginentstehung in Zusammenhang gebracht werden können.

Aus neueren Beobachtungen von SCHULZE[5]) geht hervor, daß in Keimlingen der Eiweißverlust und die Asparaginbildung im Dunklen um so energischer ist, je weniger stickstofffreies Reservematerial im Verhältnis zu Eiweißstoffen vorhanden ist. Je mehr stickstofffreies Reservematerial zur Verfügung steht, desto weniger weit geht die Verarmung an Eiweiß. In dieser Hinsicht ist es auch biologisch bemerkenswert, daß kohlenhydratreiche Samen relativ viel weniger Eiweißstoffe als Reservematerial speichern als Fettsamen, bei denen die Mobilisierung des N-freien Materials wahrscheinlich nicht so rasch möglich ist. Versuche von PRIANISCHNIKOFF[6]) und SCHULZE[7]) haben gezeigt, daß asparagin-

1) S. Anm. 3, p. 184. — 2) O. LOEW, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXI, p. 137; Chemik.-Ztg., 1896; PRIANISCHNIKOFF, Landw. Versuchst., Bd. XLVI, p. 450 (1896), nimmt eine mehr unentschiedene Stellung in dieser Frage ein. — 3) SCHULZE u. CASTORO, l. c. (1903), p. 202. — 4) N. PRIANISCHNIKOFF, Ber. bot. Ges., Bd. XVII, p. 151 (1899). — 5) E. SCHULZE, Landw. Jahrb., Bd. XVII, p. 683 (1888); Bd. XXVII, p. 516 (1898); Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXIV, p. 18 (1897). — 6) N. D. PRIANISCHNIKOFF, Landw. Versuchst., Bd. LII, p. 347 (1899). — 7) E. SCHULZE, Landw. Versuchst., Bd. LV, p. 33 (1901). Über die Biochemie des Asparagins ferner PRIANISCHNIKOFF, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 81 (1904). Auch A. EMMERLING, Versuchst., Bd. LIV, p. 215 (1900) sieht das Asparagin für ein sekundäres Umsetzungsprodukt an.

reiche Keimlinge, wenn sie wieder an das Licht gebracht wurden und assimilieren können, nicht sofort Abnahme des Asparagin zeigen, sondern erst weitere Asparaginvermehrung und wochenlang nachher erst Asparaginverminderung aufweisen können. Natürlich darf man daraus keinen Beweis gegen die Bedeutung des Asparagins im Eiweißstoffwechsel ziehen, wenn auch unter diesen speziellen Bedingungen trotz Lichtzutritt und Kohlenhydratbildung nicht sofort ein rascher Verbrauch des Asparagin einsetzt.

Im übrigen ist hinsichtlich der kausalen Beziehung zwischen Zuckerverarmung und Asparaginspeicherung, welche durch PFEFFER aufgedeckt worden ist, wenig Neues an Tatsachen in der Folgezeit hinzugekommen. KINOSHITA und LOEW[1]) gaben an, daß man nicht nur durch Zuckerzufuhr, sondern auch durch Darreichung von 1 Proz. Glyzerin bei verdunkelten Sojakeimlingen die Asparaginbildung verhindern und die Eiweißregeneration unterhalten könne; ja sogar Methylalkohol soll eine Wirkung entfalten.

Daß der Prozeß der Asparaginspeicherung und Eiweißregeneration auch von Faktoren abhängen kann, welche bisher gar nicht berücksichtigt wurden, zeigen die Befunde von G. BALICKA IWANOWSKA[2]) wonach auch die Abwesenheit von Mineralsalzen im Substrate die Anhäufung von Asparagin in Keimlingen begünstigt, und es scheint hierbei ein Mangel an Kalksalzen eine Rolle in der Behinderung der Eiweißregeneration zu spielen. Übrigens waren diese Pflanzen am Lichte kultiviert, und es ist möglich, das der Einfluß als ein indirekter, auf dem Wege einer Beeinflussung der Assimilationsenergie zustande kommender zu betrachten ist.

Der Prozeß der Eiweißregeneration selbst muß als gänzlich unbekannt angesehen werden, und es ist mir nicht möglich, den Folgerungen von LOEW[3]) für die hohe Bedeutung des Asparagins für Konstitution und Aufbau der Eiweißstoffe beizustimmen. Daß auch Reizwirkungen im Sinne einer Förderung der Eiweißregeneration vorkommen können, haben die interessanten Erfahrungen von ZALESKI[4]) über Ätherisierung gezeigt.

Vierunddreißigstes Kapitel: **Die Bildung der Reserveproteide während der Samenreifung.**

Die spärlichen Untersuchungen, welche bezüglich der Eiweißbildung in reifenden Samen vorliegen, haben eigentlich nur die eine Tatsache zutage gefördert, daß Aminosäuren im unreifen Samen in größeren Mengen vorkommen, und im reifen Samen bis auf geringe Spuren verschwunden sind. SCHULZE gab für die Reifung des Samens von Lupinus luteus folgende Zahlen bezüglich der Abnahme des Amidstickstoffs bei der Reifung.

---

1) Y. KINOSHITA, Jahresber. Agrik.-Chem., 1895, p. 187; O. LOEW, Chemik.-Ztg., 1896, No. 16. — 2) G. BALICKA IWANOWSKA, Bull. Acad. Cracovie, 1903; Bot. Literaturbl., 1903, p. 278. — 3) O. LOEW, Bull. Agric. College Tokyo, Tome II, p. 393 (1897). — 4) W. ZALESKI, Bot. Centr., Bd. LXXXVII, p. 277 (1901).

	22. Juli	12. August	19. Aug.	26. Aug.	13. Sept.
Der Amid-N betrug	1,36	0,316	0,306	0,364	0,123

EMMERLING[1]) untersuchte den reifenden Samen von Vicia Faba. In Prozenten der Trockensubstanz war enthalten im Samen an:

	Gesamt-N	Eiweiß-N	Nicht-protein-N	Amino-säure-N	abspaltbarer Amid N	Gesamt-Amid-N
Am 28. Juli	6,65	3,51	3,14	0,844	0,053	0,897
„ 7. August	5,10	2,95	2,15	0,887	0,225	1,112
„ 13. „	—	—	—	—	—	—
„ 18. „	8,77	7,63	1,14	0,342	0,153	0,495
„ 1. September	4,38	3,93	0,45	0,142	0,076	0,218
„ 9. Oktober	4,43	4,2	—	0,045	0,055	0,100
In den Hülsen:						
Am 28. Juli	4,36	2,44	1,92	0,981	—	—
„ 7. August	3,11	1,61	1,50	—	0,329	1.310
„ 13. „	—	—	—	—	—	—
„ 18. „	2,64	1,68	0,95	0,542	0,018	0,560
„ 1. September	2,23	1,68	0,55	0,365	0,057	0,422
„ 9. Oktober	1,62	1,09	0,53	0,024	0,007	0,031

Auch in den Untersuchungen von NEDOKUTSCHAJEW[2]) über die Reifung des Getreides ergab sich, daß mit dem Anwachsen des Gewichtes und der Trockensubstanzmenge des Kornes der Eiweiß-N zunimmt, während der Nichtprotein-N, besonders der „Asparagin-N", allmählich schwindet. Im Verhältnis zum Gesamtstickstoff nimmt der Protein-N stets zu und der Nichteiweiß-N ab; im Verhältnis zum Korngewicht kann der Gesamt-N abnehmen mit der Reife (Weizen, Roggen) oder zunehmen (Hafer, Gerste). Dem genannten Autor zufolge lassen sich im unreifen Weizen Albumosen nachweisen, und in allen Reifungsstadien reichliche Mengen von Stickstoffverbindungen, welche mit Phosphorwolframsäure fällbar sind. Xanthinbasen wurden nur in geringer Menge gefunden.

Auch auf die Verhältnisse des Nuklein während der Samenreifung sei noch kurz hingewiesen. AMTHOR[3]) bestimmte den Lecithinphosphor (I), Nukleinphosphor (II) und den in verdünnter Salzsäure löslichen P (III) während der Reife der Vitissamen und fand folgende Zahlen:

	6. September Beeren hart u. unreif	30. September Beeren weich. werdend	30. Oktober Beeren reif
1000 Kerne wogen	14,5960 g	17,3229 g	18,2615 g
Phosphor I	0,0039 Proz.	0,0042 Proz.	0,0048 Proz.
„ II	0,0365 „	0,0422 „	0,0451 „
„ III	0,0043 „	0,0037 „	0,0038 „
Verhältnis I : II : III	1 : 9,4 : 1,1	1 : 10 : 0,9	1 : 9,4 : 0,8

HANNIG[4]) berichtete über Versuche, welche die Kultur von Embryonen, die unreifen Samen entnommen worden sind, zum Gegenstande haben. Tatsächlich lassen sich Embryonen aus unreifen Cruciferensamen oder Grassamen mit gutem Erfolge in künstlichen Nährlösungen zum Wachstum und zur Erreichung keimfähiger Stadien bringen, während Leguminosenembryonen bisher versagten. Obgleich die Cruciferenem-

1) A. EMMERLING, Landw. Versuchstat., Bd. XXXIV, p. 1 (1887). Für Lupinus vgl. G. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXXXIX, p. 805 (1904). — 2) N. NEDOKUTSCHAJEFF, Versuchst., Bd. LVI, p. 303 (1902); Bd. LVIII, p. 275 (1903). — 3) C. AMTHOR, Zeitschr. phys. Chem., Bd. IX, p. 138 (1885). — 4) E. HANNIG, Bot. Ztg., 1904 (I), p. 45.

bryonen (Raphanus, Cochlearia) in Zuckerlösung unter Zusatz von Mineralsalzen und KNO_3 oder Asparagin Wachstum zeigten, so war dennoch nach den Angaben HANNIGS keine Zunahme des absoluten Stickstoff- und Eiweißgehaltes an ihnen nachzuweisen. Nur bei Darreichung von Albumosen (WITTE-Pepton) glaubt HANNIG einen namhaften Eiweißgewinn der Embryonen beobachtet zu haben. Doch würden zu letzterem Schlusse noch weitere Untersuchungen erwünscht sein, wozu die Raphanusembryonen ein sehr geeignetes Material zu sein scheinen.

Fünfunddreifsigstes Kapitel: Der Eiweißstoffwechsel unterirdischer Speicherorgane.

§ 1.
Die Reserveproteide in unterirdischen Speicherorganen.

Die bisher angestellten Untersuchungen haben ergeben, daß im ganzen die Verhältnisse der Reserveproteide in unterirdischen Speicherorganen viele Ähnlichkeiten mit den Verhältnissen, welche wir bezüglich der Samenproteide darlegen konnten, aufweisen. Doch wurden über manche wichtige Einzelheiten noch keine Aufschlüsse gegeben.

So sind die Aleuronkörner in unterirdischen Reservestoffbehältern noch sehr wenig studiert, und es ist unbekannt, in welcher Form das Reserveeiweiß hier vorkommt. POTTER [1]) gibt an, zahlreiche Rhizome, Knollen etc. untersucht zu haben, ohne daß sich Proteinkörner oder Eiweißkristalle darin hätten nachweisen lassen. Nur in den Zwiebeln von Narcissus poeticus fanden sich ziemlich große Aleuronkörner einzeln in den Zellen. Bekannt sind ferner die in den äußersten Parenchymlagen der Kartoffelknolle vorkommenden Eiweißkristalle.

Genauer chemisch untersucht sind erst sehr wenige Reserveproteide von unterirdischen Speicherorganen. Am besten bekannt ist das Reserveproteid der Kartoffel, mit welchem sich bereits RITTHAUSEN und ZÖLLER [2]) beschäftigten, und welches OSBORNE und CAMPBELL als Tuberin bezeichnet haben. Schon ZÖLLER hob hervor, daß diese Substanz globulinartige Eigenschaften besitze. Es ist in 10-proz. Kochsalzlösung löslich und teilt die Haupteigenschaften der Phytovitelline aus Samen. OSBORNE und CAMPBELL [3]) gaben für das Tuberin folgende Analysenwerte: C 53,61 Proz., H 6,85 Proz., N 16,24 Proz., S 1,25 Proz., O 22,05 Proz. Es ist aus seiner NaCl-Lösung durch Ansäuern mit Essigsäure fällbar, aussalzbar durch $MgSO_4$, NaCl, $(NH_4)_2SO_4$, und koaguliert bei 60—65°. Ob es phosphorhaltig ist, sollte nochmals geprüft werden. In Begleitung des Tuberin wurden noch sehr geringe Mengen von Proteose erhalten. Ähnliche Eigenschaften, wie dem Tuberin mögen auch nach den Angaben von VINES und GREEN [4]) dem Reserveprotein der Asparaguswurzel zukommen, welches gleichfalls in Wasser unlöslich und in Neutralsalzlösungen löslich ist; außerdem wurde in

---

1) C. POTTER, Proc. Cambridge Phil. Soc., Vol. IV, p. 331 (1883). — 2) PH. ZÖLLER, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 1064 (1880). — 3) TH. OSBORNE u. CAMPBELL, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XVIII, p. 575 (1896); GRIESSMAYER, Die Proteide der Getreidearten etc., p. 232; Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 433. — 4) S. H. VINES u. J. R. GREEN, Proc. Roy. Soc. Lond., Vol. LII, p. 130 (1893).

der Spargelwurzel nur nicht eiweißartige Stickstoffverbindungen vorgefunden.

Bemerkenswert ist die Darstellung eines mucinartigen Eiweißkörpers aus Dioscoreaknollen durch ISHII [1]). Der Schleim der Yamswurzeln (D. japonica Humb. und D. Batatas Dec.) ist aus seinen Lösungen mit Essigsäure fällbar. ISHII benützte zur Isolierung des Dioscoreamucins die Methode von OBOLENSKY [2]). Dieses Phytomucin ist wenig löslich in 2-proz. Kalilauge, starken Mineralsäuren und konzentrierter Essigsäure; Pepsin greift es nicht an, wohl aber leicht alkalische Trypsinlösung. Es zeigt Xanthoprotein-, Biuret- und MILLONsche Reaktion und ist durch Tannin fällbar. Einige Zeit mit Schwefelsäure gekocht, liefert es Cu-reduzierende Substanz und Pepton. Seine Zusammensetzung war:

	Proz. C	Proz. H	Proz. N	Proz. S + O
Dioscoreamucin	52,82	7,53	14,20	25,05
Gallenmucin nach LANDWEHR	53,09	7,60	13,80	25,04

Es enthielt noch 0.41 Proz. Asche. Dieses in den Dioscoreaknollen etwa zu 8 Proz. der Trockensubstanz vorkommende Mucin ist hinsichtlich seiner Bedeutung als Reservestoff allerdings noch zweifelhaft.

Die vorhandenen analytischen Daten über die Quantität der Reserveproteide in Wurzeln, Rhizomen, Knollen und Zwiebeln lassen viel zu wünschen übrig, insofern, als die Ruhezeit und Vegetationszeit nicht berücksichtigt wurde.

Als perennierende Speicherorgane bieten die Rhizome, Knollen, Zwiebeln etc. naturgemäß ganz andere biologische Verhältnisse als die Samen, und wir finden Reserveprotein in der Ruhezeit in maximaler Anhäufung, während die Quantität der Aminosäuren ihr Minimum erreicht hat; während der Vegetationszeit stellt die jeweils nachweisbare Menge von Reserveproteiden analog der Stärke den Überschuß der Produktion über den Verbrauch dar, welcher mannigfachen regelmäßigen und unregelmäßigen Schwankungen unterliegt. Über die begleitenden Aminosäuren vergleiche man die Darstellung im nächsten Paragraphen. Es hat übrigens HOLDEFLEISS [3]) für die Kartoffelknollen gezeigt, wie bedeutende Schwankungen (unabhängig vom Knollengewicht und Stärkegehalt) vorkommen können (6,18 bis 11,52 Proz. der Trockensubstanz). Im Mittel enthält die Kartoffelknolle 2,34 Proz. der frischen und 8,83 Proz. der Trockensubstanz an Eiweiß. In einzelnen Fällen gibt übrigens der Reserveproteingehalt unterirdischer Speicherorgane den Samen wenig nach und kann bis 25 Proz. der Trockensubstanz erreichen.

Der Literatur seien nachfolgende Zahlenangaben entnommen:

	Wasser	„Rohprotein"	
Cyperac.: Cyperus esculentus Knollen	7,1	0,87	LUNA, Lieb. Ann., Bd. LXXVIII, p. 370 (1851).
Liliac.: Erythronium Dens canis Zwiebel	9,405	5,162	DRAGGENDORFF, Bot. Jahresber., 1878, Bd. I, p. 296.
Lilium tigrinum Zwiebel	·	15,79	KELLNER, Landw. Versuchst., Bd. XXX, p. 42.
Alium Cepa	·	12,25	KÖNIG, Chemie d. menschl. Nahr.- u. Genußm., Bd. I.
„ sativum	·	19,13	

1) I. ISHII, Landw. Versuchst., Bd. XLV, p. 434 (1894); Beihefte bot. Centr., Bd. VI, p. 20 (1896); Bull. Coll. Agricult. Tokyo, Tome II, p. 97 (1894). — 2) OBOLENSKY, Hoppe-Seylers med.-chem. Untersuch. (1871), p. 590. — 3) HOLDEFLEISS, Biederm. Centr., 1880, p. 120.

	Wasser	„Rohprotein"	
Irid.: Iris germanica Rhizom	·	8,68	PASSERINI, Jahr. Agrik.-Chem., 1892, p. 178.
Dioscor.: Dioscorea alata Knoll.	65,95	1,06	PECKOLT, Bot. Jahresber., 1885, Bd. I, p. 78.
Dioscorea aculeata L.	67,23	1,88	
„ dodecaneura Vell.	68,43	1,01	
„ piperifolia	55,83	2,97	
„ atropurpurca	71,42	2,87	
„ subhastata Vell.	74,75	1,90	
„ vulgaris Miqu.	67,12	1,03	
„ sinuata Vell.	75,63	1,76	
„ sativa L.	68,69	2.17	
„ bulbifera L.	69,08	0,89	
„ Batatas Dec.	70,85	0,91	
„ brasiliensis W.	81,28	0,82	
„ bulbifera	69,23	1,27	HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Just, 1893, Bd. II, p. 464.
„ japonica	·	11,74	KELLNER, l. c.
Aroid.: Colocasia antiquorum	·	10.81	
Conophallus Konjaku	·	12,50	
Xanthosoma violaceum	·	14,88	BUSSE. Bot. Jahresb., 1893, Bd. II, p. 472.
„ sagittifolium	·	12,49	
Alocasia indica	·	3,91	
„ macrorrhiza	·	1,74	
Alismac.: Sagittaria sagittifolia		21,26	KÖNIG, l. c.
Zingiber.: Zingiber officinale	·	8,11	
Curcuma Zedoaria Rosc.	·	1,72	
Curcuma	8,07—9,08	6,06—10,81	A. E. LEACH, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 1621.
Hedychium spicatum	·	1,9	THRESH, Just, 1884, Bd. I, p. 187.
Alpinia officinarum		2,55	
Balanophor.: Helosis guyanensis	75,97	0,78	PECKOLT, Just, 1881, Bd. I, p. 116.
Lophophytum mirabile	49,08	0,69	
Polygon.: Rumex hymenosepalus Torr.	11,17	5,21	WITTMACK, Just, 1887, Bd. II, p. 497.
Chenopod.: Beta vulgaris	·	5,5	KÖNIG, l. c.
„ Zuckerrübe	·	7,15	
Basellac.: Boussingaultia baselloides	·	15,44	
Nymph.: Nelumbo nucifera	·	7,75	KELLNER, Jahrb. Agrik.-Chem., 1884, p. 409.
Nuphar luteum	·	3,99	GRÜNING, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 969 (1883).
Nymphaea alba	·	4,06	
Crucifer.: Brassica Napus esculent.	·	12,65	KÖNIG, l. c.
„ rapa rapifera	·	12,83	
Raphanus sativus	·	14,46	
„ Radieschen	·	18,79	
Armoracia rusticana	·	11,60	
Saxifrag.: Heuchera americana	8,08	1,5	PEACOCK, Just, 1892, Bd. II, p. 389.
Legumin.: Apios tuberosa	·	10,62	KÖNIG, l. c.
„	70,685	4,058	C. BRIGHETTI, Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 915.
Vitac.: Vitis sessiliflora	66,25	0.83	PECKOLT, Just, 1893, Bd. II, p. 468.
Euophorb.: Manihot Aipi	61,3	0,64	EWELL u. WILEY, Jahrb. Agr., 1894, p. 213.
„ utilissima	·	3,62	KÖNIG, l. c.
Umbellifer.: Peucedanum eurycarpum	10,3	9,63	TRIMBLE, Just, 1890, Bd. I, p. 91.
Peucedanum Canbyi	7,9	3,25	
Pastinaca sativa	·	6,77	KÖNIG, l. c.
Sium Sisarum	·	10,44	
Apium graveolens	·	9,31	
Chaerophyllum bulbosum	·	11,23	
„ Prescottii	·	13,33	
Daucus carota	·	9,31	
Thapsia garganica	?	1,35	YVON, Just, 1877, p. 663.
Silphium perfoliatum	?	0,62	

	Wasser	„Rohprotein"	
Primul.: Cyclamen europaeum	73,5	2,48	MICHAUD, Just, 1887, Bd. I, p. 183.
Solanac.: Solanum tuberosum	75,9	2,62	Jahresber. Agr.-Ch., 1887, p. 421.
peruanische Kartoffel		2,66	MEISE, Chem. Ztg., 1881, p. 651.
Convolvul.: Ipomoea Batatas	62,8	2,0	A. MAYER, Jahr. Agr.-Ch., 1881, p. 147.
Labiatae.: Stachys tuberifera	·	5,3	STROMER u. STIFT, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, Ref., p. 386 (1892). Von N-Substanzen waren: 19 % Eiweiß, 8,1 % Nuklein, 7,8 % Ammoniak, 43,0 % Aminosäureamide, 16,3 % Aminosäuren, 5,8 % nicht näher bestimmt.
Rubiaceae: Uragoga Ipecacuanha	10,85	3,1	CRIPPS u. WHITBY, Just, 1892, Bd. II, p. 376.
Composit.: Cichorium Intybus	72	1,1	KELLNER, Versuch., Bd. XXX, p. 42.
Scorzonera hispanica	—	5,31	KÖNIG, l. c.
Helianthus tuberosus	—	8,48	KÖNIG, l. c.
Arctium Lappa	—	12,34	KELLNER, l. c.

§ 2.

Die Resorption von Reserveproteiden in unterirdischen Speicherorganen.

Wenn es auch den Anschein besitzt, als ob die Prozesse bei der Mobilisierung der Reserveproteide aus Knollen, Zwiebeln und Rhizomen wesentlich der gleichen Art wären, wie die Vorgänge beim Eiweißumsatz in keimenden Samen, so ist doch einige Vorsicht in der Parallelisierung geboten, da die vorhandenen Untersuchungen erst sehr wenig erschöpfende Aufklärungen gebracht haben. Es fehlt noch gänzlich an systematischen analytischen Arbeiten, welche uns den Gang der Eiweißresorption in unterirdischen Speicherorganen illustrieren würden. Auch sind wichtige Fragen, wie diejenigen über Vorkommen und Wirksamkeit proteolytischer Enzyme in den unterirdischen Speichersprossen und Speicherwurzeln noch gänzlich unbearbeitet geblieben. Im wesentlichen beschränkt sich das vorhandene Tatsachenmaterial auf die Konstatierung des Vorkommens der verschiedenen Eiweißspaltungs- und Eiweißumsatzprodukte, wobei sich eine ziemliche Übereinstimmung mit den korrespondierenden Stoffen in Samenkeimlingen erwiesen hat. Von besonderem Interesse ist die Gelegenheit, große Massen von pflanzlichen Materialien, wie sie die Industrie, z. B. von der Zuckerrübe, reichlich liefert, einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, wobei man in der Lage ist, intermediäre Stoffwechselprodukte, die nur in ganz geringer Menge erhältlich sind, sicherzustellen, und hierdurch schätzbare Winke für die Richtung spezieller Experimentaluntersuchungen erhalten kann. Im ganzen scheint aber auch unsere derzeitige Kenntnis von dem Vorkommen und Fehlen der einzelnen Eiweißumsatzprodukte noch sehr lückenhaft zu sein.

Tyrosin ist oft gefunden worden in Kartoffelknollen [SCHULZE und BARBIERI[1]); SCHULZE und ENGSTER[2])], reichlich in den Knollen von Dahlia [LEITGEB[3])], in der Zuckerrübe [LIPPMANN[4])], in Apium[5]). Für

1) E. SCHULZE u. BARBIERI, Landw. Versuchst., Bd. XXIV, p. 167 (1879); Landw. Jahrb., Bd. XII, p. 909 (1884); Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1924 (1879). — 2) SCHULZE u. ENGSTER, Landw. Versuchst., Bd. XXVII, p. 357 (1881). — 3) H. LEITGEB, Mitteil. bot. Inst. Graz (1888), p. 215. — 4) E. v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 2835 (1884). — 5) M. BAMBERGER u. A. LANDSIEDL, Monatsh. Chem., Bd. XXV, p. 1030 (1904).

die Betawurzel hat GONNERMANN[1]) den Nachweis geführt, daß das Tyrosin auch in solchen Organen sekundär auf fermentativem Wege in Homogentisinsäure im normalen Stoffwechsel übergeht. PLANTA[2]) fand Tyrosin auch in den Knollen von Stachys tuberifera. So weit sich bisher urteilen läßt, weichen die Verhältnisse bezüglich Tyrosin in unterirdischen Speicherorganen kaum von der Rolle dieser Aminosäure bei der Samenkeimung ab, und kleine Mengen Tyrosin treten allgemein verbreitet auf; sekundär dürfte sich auch hier der Übergang in Homogentisinsäure regelmäßig anschließen. Phenylalanin wurde bisher noch nie von unterirdischen Speicherorganen angegeben. Leucin findet sich verbreitet, aber nie in bedeutender Menge. Nachgewiesen wurde es von der Kartoffel [SCHULZE und BARBIERI[3]), SCHULZE[4])], von der Zuckerrübe [LIPPMANN[5])]; es soll in Scorzonera hispanica nach GORUP BESANEZ[6]) fehlen. Bemerkenswert ist die Entdeckung einer dem gewöhnlichen Leucin isomeren Aminosäure in der Melasseschlempe durch EHRLICH[7]). Diese, das d-Isoleucin, dreht in wässerigen Lösungen stets rechts und läßt sich durch die Leichtlöslichkeit seiner Kupferverbindung in Methylalkohol vom gewöhnlichen Leucin trennen. Diese Aminosäure ist gewiß ein weitverbreitetes Eiweißabbauprodukt. Asparagin spielt im Eiweißstoffwechsel unterirdischer Reservestoffbehälter eine ebenso hervorragende Rolle, wie bei der Keimung der Samen. In den Schößlingen von Asparagus wurde bekanntlich die Substanz von ROBIQUET[8]) überhaupt zum ersten Male gefunden (1805) und späterhin legte PLISSON[9]) die Identität des „Althäin" aus Althaeasprößlingen mit Asparagin dar. Reichlich nachgewiesen wurde es in der Kartoffel [SCHULZE[10])]; die Kartoffelkeime enthalten im etiolierten Zustande nach SELIWANOFF[11]) etwa 3 Proz. ihrer Trockensubstanz an Asparagin. KINOSHITA[12]) fand in der Wurzel von Nelumbo nucifera 2 Proz. Asparagin. Zuckerrübe lieferte 2—3 Proz. Asparagin[13]). In den Dahliaknollen wies LEITGEB Asparagin nach. Robiniawurzeln, Stolonen von Glycyrrhiza und viele andere Speicherorgane erwiesen sich gleichfalls reich an Asparagin[14]). Das homologe Glutamin ist ebenfalls verbreitet. Nachgewiesen ist es aus der Zuckerrübe [SCHULZE[15]) mit BOSSHARD, BARBIERI und anderen Mitarbeitern], aus

1) GONNERMANN, Pflüg. Arch., Bd. LXXXII, p. 289 (1900). — 2) A. v. PLANTA, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 1699 (1890). — 3) SCHULZE u. BARBIERI, Landw. Versuchst., Bd. XXIV, p. 167 (1880); Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1924 (1879). — 4) SCHULZE, Landw. Jahrb., Bd. XII, p. 909 (1884). — 5) S. Anm. 4, p. 192. — 6) GORUP BESANEZ, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 569 (1874). — 7) F. EHRLICH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1819 (1904); Biochem. Centr., Bd. II, Ref. No. 468 (1904). — 8) ROBIQUET, jun., Ann. chim., Tome LV, p. 152 (1805); VAUQUELIN u. ROBIQUET, ibid., Tome LVII, p. 88 (1806). Vgl. auch DELAVILLE, ibid., Bd. XLI, p. 298 (1802). — 9) A. PLISSON, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXVI, p. 175 (1827); BACON, ibid., Tome XXXIV, p. 201 (1827); WITTSTOCK, Pogg. Ann., Bd. XX, p. 346 (1830). — 10) SCHULZE, Landw. Jahrb., Bd. XII, p. 909 (1884); SCHULZE u. BARBIERI, Landw. Versuchst., Bd. XXI, p. 63 (1878); SCHULZE u. ENGSTER, Landw. Versuchst., Bd. XXVIII, p. 357 (1882). — 11) TH. SELIWANOFF, Landw. Versuchst., Bd. XXXIV, p. 414 (1887); Beihefte bot. Centr., Bd. II, p. 107 (1892). — 12) Y. KINOSHITA, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 45. — 13) DUBRUNFAUT, CHAMPION u. PELLET, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 724 (1876); SCHULZE u. URICH, Landw. Versuchst., Bd. XVIII, p. 296 (1875); Bd. XX, p. 193 (1877). Vgl. auch SCHEIBLER, Ber. chem. Ges., Bd. II, p. 296 (1869). — 14) Vgl. die Angaben in HUSEMANN u. HILGER, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., p. 264—265. — 15) SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 85, 199 (1877); SCHULZE u. BOSSHARD, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 390 (1885); SCHULZE u. URICH, Versuchst., Bd. XX, p. 193 (1877); SCHULZE, Landw. Jahrb., Bd. XII, p. 909 (1884); SCHULZE u. BOSSHARD, Ber. ch. Ges., Bd. XVI, p. 312 (1883); Versuchst., 1883, p. 298; ibid., Bd. XXXII, p. 129 (1885). Darstellung: EUG. SELLIER, Chem.

den Knollen von Stachys tuberifera [PLANTA[1])], durch SCHULZE[2]) in einer Reihe von Cruciferen (Raphanus, Brassica) und Umbelliferen (Daucus, Apium). Erwähnenswert scheint mir die Auffindung der α-Oxyglutarsäure durch LIPPMANN[3]) in der Rübenmelasse. Diese Säure kann durch hydrolytische Spaltung neben Ammoniak aus Glutaminsäure entweder intravital oder postmortal durch Fermentwirkung entstehen:

$$COOH \cdot CHNH_2 \cdot (CH_2)_2 \cdot COOH + H_2O = NH_3 + COOH \cdot CHOH \cdot (CH_2)_2 \cdot COOH$$

Diesbezügliche Nachforschungen wären sehr erwünscht. Die nahe verwandte Glutiminsäure, welche ohne H_2O-Aufnahme durch NH_3-Abspaltung aus Glutamin hervorgeht:

$$\text{Glutamin: } CH_2\begin{cases} CHNH_2 - COOH \\ CH_2 - CO \cdot NH_2 \end{cases} = NH_3 + CH_2\begin{cases} CH - COOH \\ CH_2 - CO \cdot NH \end{cases} \text{ Glutiminsäure}$$

hat LIPPMANN[4]) gleichfalls in der Melasse aufgefunden. Natürlich ist für diese Stoffe auch an einen artifiziellen Ursprung im Fabrikationsprozesse zu denken. Ein weiterer interessanter Befund LIPPMANNS[5]) ist die Konstatierung der Citrazinsäure oder $\alpha\alpha'$-Dioxy-γ-Pyridinkarbonsäure im Rübensafte, für welche aber Beziehungen zur Eiweißspaltung vor der Hand chemisch nicht gegeben sind.

Von Diaminosäuren ist wenigstens das Arginin in unterirdischen Speicherorganen verbreitet nachgewiesen. SCHULZE[6]) fand es in Steckrübe, Topinambur, Ptelea trifoliata und Zichorienwurzel. 4000 g Steckrübe lieferten 0,9 g Arginin. Das vielleicht als Zersetzungsprodukt des Arginin aufzufassende Guanidin fand LIPPMANN[7]) neben Arginin im Rübensafte. Aus Kartoffelknollen isolierte SCHULZE kleine Mengen von Arginin, Histidin und Lysin.

Ammoniak wurde durch PELLET[8]) in den Diffusionssäften der Zuckerrübe in größerer Menge nachgewiesen und soll als Ammoniakmagnesiumphosphat darin vorkommen. Die Bedeutung dieses Bestandteiles gegenüber dem Eiweißumsatze im lebenden Organ ist durchaus ungewiß und wäre durch weitere Untersuchungen noch aufzuklären. Zweifelhaft sind noch die Angaben über Vorkommen von Proteosen und Peptonen in Kartoffel und Zuckerrübe[9]), welche durch neuere Methoden noch nicht bestätigt worden sind. Immerhin ist das native Vorkommen kleiner Albumosenmengen, nach anderen Analogien zu schließen, recht wahrscheinlich.

Nukleinbasen sind in kleiner Menge in Knollen, Rhizomen etc. wohl stets zugegen. Hypoxanthin im Kartoffelsafte (3—4 mg auf 100 ccm Saft) wurde von SCHULZE und BARBIERI[10]) gefunden. In dem Zuckerrübensafte lassen sich nach den Angaben von LIPPMANN[11]) Xan-

Centr., 1904, Bd. I, p. 789; K. ANDRLIK, Zeitschr., Zuckerindustrie in Böhmen, Bd. XXVII, p. 665 (1904).

1) S. Anm. 2, p. 193. — 2) SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 1882 (1896); Versuchst., Bd. XLVII, p. 33 (1896). — 3) E. v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 1156 (1882). — 4) LIPPMANN, ibid., Bd. XVII, Ref. 171 (1884). — 5) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 3061 (1893). — 6) E. SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXI, p. 43 (1895); Landw Versuchst., Bd. LIX, p. 331 (1904). — 7) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 2645 (1896). — 8) PELLET, Biedermanns Centr., 1880, p. 673; Compt. rend., Tome XC, p. 876, 927 (1880). — 9) Hierzu SCHULZE u. ENGSTER, l. c.; A. RÜMPLER, Chem. Centr., 1898, Bd. I, p. 1212. — 10) SCHULZE u. BARBIERI, Landw. Versuchst., Bd. XXVIII, p. 111 (1882); Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 2383 (1882); Landw. Jahrb., Bd XII, p. 909 (1884). — 11) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 2645 (1896).

thin, Hypoxanthin, Guanin, Adenin, aber auch das im Pflanzenreiche sonst nirgends gefundene Carnin $C_7H_8N_4O + H_2O$ (im Fleischextrakte vorkommend), ferner Allantoin, Vernin und Vicin nachweisen. Über die Bestimmung der Nukleinbasen im Safte der Zuckerrübe sind ferner die Angaben von BRESLER[1]) zu vergleichen, wo auch über Vorkommen von Heteroxanthin im Rübensafte berichtet wird. Über die Verhältnisse des Eiweißphosphors in Knollen hat UMIKOFF[2]) Mitteilungen gemacht. Von dem Gesamtphosphor der Kartoffelknolle entfallen nach diesem Autor in Prozenten auf den Eiweiß-P 60 Proz., auf anorganische Phosphate 34 Proz., auf Lecithin-P 6 Proz., ähnlich wie bei Samen.

§ 3.
Die Eiweißbildung in unterirdischen Speicherorganen.

Während des Vegetationsganges der perennierenden Speicherorgane schreiten wohl stets Eiweißbildung und Eiweißspaltung nebeneinander her, ähnlich wie die Bildung und Lösung der Stärke. Anwachsen des Eiweißgehaltes ist nur der Ausdruck des Überwiegens der Eiweißbildung respektive Eiweißregeneration über den Eiweißverbrauch, ein Verhältnis, welches wohl maximale Werte beim Heranwachsen jugendlicher Knollen und Rhizome erreicht. Einige Daten über die Zunahme des Eiweißgehaltes während der Ausbildung der Kartoffelkollen hat HUNGERBÜHLER[3]) geliefert, aus denen auch zugleich hervorgeht, wie der Gehalt an nichteiweißartigen Stickstoffverbindungen (wohl der Hauptsache nach Aminosäuren) gleichzeitig ansteigt.

Die Knollen enthielten am	23. Juni	30. Juni	7. Juli	
an Trockensubstanz	17,03	20,30	19,35	in Prozenten der Frischsubstanz
hiervon in Proz.: Gesamt-N	1,27	1,50	1,44	
Eiweiß-N	0,901	0,966	0,845	
Nichtprotein-N	0,369	0,534	0,595	
Vom Gesamt-N betrug in Proz.				
der Eiweiß-N	70,9	64,4	58,7	
der Nichteiweiß-N	29,1	35,6	41,3	
Zucker vor Inversion	6,4	0,33	0,62	
„ nach „	—	4,50	4,69	
Stärke	56,70	61,30	66,30	

Über die Eiweißregeneration in den Trieben auskeimender Speicherorgane wurde in neuerer Zeit in einer Reihe von Arbeiten durch ZALESKI[4]), PRIANISCHNIKOFF[5]), IWANOFF[6]) berichtet.

In seiner ersten Mitteilung illustrierte ZALESKI die Eiweißregeneration beim Austreiben der Zwiebeln von Allium Cepa im Dunklen durch nachstehende Zahlen. Hier ist die Eiweißzersetzung bei der Keimung nicht so intensiv, als daß sie leicht untersucht werden könnte, die Regeneration aber sehr lebhaft. 10 Zwiebeln hatten ein Frischgewicht von 43,5 g. Die angewendeten Zwiebeln hatten

1) H. W. BRESLER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLI, p. 535 (1904). — 2) UMIKOFF, zit. bei ZALESKI, Ber. bot. Ges., Bd. XX, p. 427 (1902). — 3) F. HUNGERBÜHLER, Landw. Versuchst., Bd. XXXII, p. 381 (1885). — 4) W. ZALESKI, Ber. bot. Ges., Bd. XVI, p. 146 (1898); Bd. XIX, p. 331 (1901); Botan. Centr., Bd. LXXXVII, p. 277 (1901). — 5) N. PRIANISCHNIKOFF, Ber bot. Ges., Bd. XVII, p. 151 (1899). — 6) L. IWANOFF, Landw. Versuchst., Bd. LV, p. 78 (1901).

	Ungekeimt	Nach 28-tägiger	31-tägiger Keimung
an Trockengewicht	5,8246	5,0645	4,7761
Gesamtstickstoff	0,16136	0,16019	0,1595
Eiweißstickstoff	0,05166	0,08104	0,08377
Phosphorwolframfällungs-N	0,02525	0,02094	0,02442
Asparagin-N	0,01006	0,01552	0,01628
Vom Gesamt-N waren Eiweiß-N in Proz.	32	50,5	52,5

In zwei anderen Versuchen war der Eiweißgehalt von 40,9 Proz. auf 59,8 Proz. und von 49,6 Proz. auf 60,9 Proz. vermehrt worden. In den Experimenten PRIANISCHNIKOFFS war der Gehalt an Eiweiß-N in Prozenten des Gesamtstickstoffes während der Keimung von Allium Cepa binnen 42 Tagen von 33,3 Proz. auf 65,4 Proz. gestiegen. ZALESKI hat auch darauf aufmerksam gemacht, daß während der Winterruhe des nicht keimenden Organes der Eiweißgehalt allmählich heranwächst, so daß vom Gesamt-N der Küchenzwiebel im September bis Januar 32—33 Proz. Eiweiß-N sind, während im März bis Mai über 50 Proz. Eiweiß-N gefunden werden. Damit wird die oben geäußerte Anschauung, daß in den perennierenden Speicherorganen Anwachsen des Eiweißgehaltes nur ein Überwiegen nicht verbrauchter Materialien bedeutet und der jeweilige Eiweißgehalt nur die Resultierende zwischen Bildung und Verbrauch darstellt, durch ein weiteres Beispiel bestätigt.

Durch Zerschneiden der Organe und Herbeiführung eines Wundreizes läßt sich nach ZALESKI der Eiweißregenerationsprozeß bedeutend beschleunigen, so daß die in Stücke zerteilten Knollen, Wurzeln etc. um 10 Proz. und mehr an Eiweiß-N enthalten[1]. Sauerstoffzutritt ist nach ZALESKI unbedingt nötig, damit Eiweißregeneration eintreten kann. Der Gehalt an Asparagin verändert sich während der Eiweißregeneration nicht wesentlich, so daß man keinesfalls annehmen darf, daß dieser Stoff das Hauptmaterial zur Eiweißsynthese liefere. IWANOFF fand an einigen Untersuchungsobjekten gleichfalls ausgeprägte Zunahme der Eiweißstoffe bei der Keimung im Dunklen, während in anderen Speicherorganen augenscheinlich wegen des Überwiegens des Eiweißzerfalles in den untersuchten Keimungsstadien ein Plus an Eiweiß-N im Resultate nicht zum Ausdrucke kam.

In neuester Zeit hat KOVCHOFF[2]) den beschleunigenden Einfluß von Verwundungsreizen auf die Bildung von Nukleoproteiden in der Zwiebel von Allium Cepa ebenfalls nachgewiesen, indem er den Phosphorgehalt des unverdaulichen Eiweißanteiles kontrollierte. Es soll hier die Steigerung noch ausgeprägter stattfinden, als bei dem verdaulichen Anteile der Eiweißstoffe.

Von mehreren Seiten[3]) ist auch für die unterirdischen Speicherorgane die Anschauung, daß die Aminosäuren eine Vorstufe der Eiweißregeneration darstellen, gestützt worden. Doch fehlen einschlägige Experimentaluntersuchungen mit befriedigender Methodik und Fragestellung derzeit noch gänzlich.

---

1) Dasselbe fand HETTLINGER, Rev. gén. Bot., Tome XIII, p. 248 (1901). — 2) J. KOVCHOFF, Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 165 (1903); Rev. gén. Bot., Tome XIV, p. 449 (1902). — 3) Vgl. u. a. J. A. LE CLERC, Landw. Versuchst., Bd. LIX, p. 27 (1903).

Sechsunddreifsigstes Kapitel: Der Eiweißstoffwechsel in Knospen und Laubtrieben.

§ 1.

Reserveproteide.

Bei dem gänzlichen Mangel von systematischen eingehenden Untersuchungen auf diesem Gebiete läßt sich derzeit noch nichts Allgemeingültiges berichten.

Gelegentliche Beobachtungen[1]) lassen mich schließen, daß in Zweigen und Ästen während der Winterruhe mitunter erhebliche Mengen von Reserveeiweiß vorkommen.

Die Leptomstrahlen sind bei Cornus sanguinea, Corylus Avellana, Ribes rubrum der hauptsächlichste Sitz der Eiweißvorräte, während bei Alnus glutinosa, Populus tremula, Lycium barbarum, Humulus anscheinend die Parenchymlängszüge im Leptom als proteinführend hervortreten. Auch hier sind Aleuronkörner als eiweißspeichernde Zellorgane anzusehen. Chemische Untersuchungen der Reserveproteine aus holzigen Zweigen fehlen noch ganz. Da man mitunter (z. B. bei Alnus) schön rote Biuretreaktion beobachtet, darf man vielleicht ebenfalls an phytovitellinartige Eiweißstoffe denken, welche dieses Verhalten öfters zeigen.

Meist enthalten, wie auch SUZUKI[2]) fand, die Knospen selbst weniger Reserveproteide als die Rinde der Zweige im Leptomteil. Quantitative Angaben sind in der Literatur sehr spärlich zu finden. Nach KELLNER[3]) enthalten die Schößlinge japanischer Bambusen 12,21 Proz. der Trockensubstanz an Reserveprotein, bei Sorghum saccharatum[4]) 12,34 Proz. Zuckerrohr enthält nach KÖNIG[5]) im Mittel 6,08 Proz. „Rohprotein" in der Trockensubstanz. Für die Rinde von Sarcocephalus esculentus gaben HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN[6]) 10,05 Proz. Rohprotein an; die Rinde von Colubrina reclinata (Rhamnacee) enthielt in Analysen von ELBOME[7]) bei 6,3 Proz. Wassergehalt 6 Proz. Eiweiß. Analytische Untersuchungen über die Reserveproteide in der Zweigrinde unserer einheimischen Holzgewächse fehlen noch ganz und wären sehr erwünscht. Der Stickstoffgehalt älterer Baumrinden beträgt nach COUNCLER[8]) im Maximum (Quercus palustris) 1,024 Proz., im Minimum (Alnus) 1,07 Proz. Über den Stickstoffgehalt des Holzes und der Streumaterialien des Waldes hat SCHRÖDER[9]) Angaben gemacht, welche jedoch in Hinblick auf ganz verschiedene praktische Gesichtspunkte eruiert worden sind.

§ 2.

Resorption der Reserveproteide aus Baumzweigen.

Beim Austreiben der Knospen pflegt der Eiweißvorrat in dem Leptom der Zweigrinden sehr stark vermindert zu werden. Für Rhus elegans fand DESBARRES[10]) bei der Untersuchung im Winter und Frühjahr:

---

1) F. CZAPEK, Sitz.-Ber. Wien. Akad. math.-nat. Kl., Bd. CVI, März 1897, p. 137. — 2) U. SUZUKI, Bull. Coll. Agricult. Tokyo, Vol. III, p. 253 (1897). — 3) O. KELLNER, Jahresber. Agrik.-Chem., 1886, p. 357. — 4) KELLNER, Landw. Versuchst., Bd. XXX, p. 42. — 5) KÖNIG, Chem. d. menschl. Nahr.- u. Genußm., Bd. I, p. 753 (2. Aufl.). — 6) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Just bot. Jahresb., 1885, Bd. I, p. 88. — 7) ELBOME, Just bot. Jahresb., 1885, Bd. I, p. 77. — 8) C. COUNCLER, Zeitschr. Forst- u. Jagdwes., 1883, p. 100. — 9) J. SCHRÖDER, Allgem. Forst- u. Jagdzeitg., 1877, p. 221. — 10) DESBARRES, Biedermanns Centr., 1879, p. 946.

im Winter	72,16 Proz. Trockensubstanz	und 9,42 Proz.	Eiweiß
„ Frühling	66,70 „ „	„ 2,25 „	„

Für Acer platanoides gibt SCHRÖDER[1]) von der Zeit des Beginnes der Knospenentfaltung (5. April) bis zur völligen Blattentwicklung (18. Mai) eine Verminderung des Stickstoffgehaltes der Zweige um 26 Proz. der ursprünglichen Menge an. PÄSSLER[2]) fand während der Triebentwicklung der Rotbuche eine Eiweißabnahme von 30—50 Proz. Für den Kirschbaum in Japan fand AOYAMA[3]) gegenüber dem Proteingehalte der Rinde im Winter im Frühling eine Abnahme von 37,16 Proz. Nähere Untersuchungen über den Modus der Eiweißresorption in den Zweigen stehen noch aus.

Hingegen ist es, zuerst besonders durch die Arbeiten BORODINS[4]), bekannt geworden, daß sehr reichliches Auftreten von Aminosäuren mit der Eiweißmobilisierung in den Zweigen einhergeht. Von diesen Aminosäuren kennt man aber auch noch nicht viele. Asparagin wurde in Knospen und Zweigen wohl allgemein verbreitet vorgefunden [PFEFFER[5]), SCHULZE und BOSSHARD[6]), BORODIN[4])]. Im Hopfen wies es BUNGENER[7]) nach. BORODIN konnte auch bereits dartun, daß sich in verdunkelten austreibenden Baumzweigen das Asparagin in ähnlicher Weise anhäuft, wie in etiolierten Keimpflanzen. MONTEVERDE[8]) ergänzte diese Erfahrungen dahin, daß er bewies, daß man durch Einstellen der Zweige in Lösungen von Traubenzucker, Mannit, Rohrzucker diese Asparaginanhäufung verhindern könne. Glyzerin war nach dieser Richtung hin unwirksam. Die Analogie mit Keimpflanzen ist demnach wohl unbestritten vorhanden, und es läßt sich, wenn auch spezielle Untersuchungen für Zweige noch abzuwarten sind, voraussehen, daß auch hier die Asparaginanhäufung als sekundärer Prozeß anzusehen ist, dessen Bedeutung noch näher festzustellen wäre. BORODINS Meinung, daß das Asparagin sich einfach mit Kohlenhydraten vereinigend Eiweiß liefert, ist in dieser Form gewiß nicht mehr aufrecht zu halten.

Glutamin wurde von SCHULZE[9]) ebenfalls in zahlreichen austreibenden Sprossen gefunden, scheint aber für die eigentlichen Holzgewächse noch nicht nachgewiesen worden zu sein. Leucin gab SCHULZE[10]) für die Knospen der Roßkastanie an. SHIBATA[11]) fand viel Tyrosin in den rasch wachsenden Schößlingen der japanischen Bambusen.

Sehr bemerkenswert ist die wiederholte Konstatierung von Allantoin in Zweigrinden und Knospen, eine Substanz, welche mit großer Wahrscheinlichkeit dem Eiweißstoffwechsel zugehört, wie die Aminosäuren. SCHULZE und BARBIERI[12]) erhielten aus jungen Platanustrieben 0,5 bis 1 Proz. Allantoin. Analytisch verhält sich das Allantoin dem

---

1) J. SCHRÖDER, Just bot. Jahresb., 1878, Bd. I, p. 568. — 2) J. PÄSSLER, Tharander forstl. Jahrb., Bd. XLIII, p. 63 (1893). — 3) G. AOYAMA, Bot. Centr., Bd. LXXI, p. 368 (1897). — 4) J. BORODIN, Bot. Ztg., 1878, p. 801. — 5) W. PFEFFER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. VIII. — 6) SCHULZE u. BARBIERI, Journ. prakt. Chem., Bd. XXV, p. 145 (1882); SCHULZE u. BOSSHARD, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XI, p. 420 (1886). — 7) H. BUNGENER, Just bot. Jahresb., 1885, Bd. I, p. 70. — 8) N. MONTEVERDE, Arbeit. Petersburg. Naturforsch.-Ver., 1889, p. 28, 43; Bot. Centr., 1891, No. 12. — 9) SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XX, p. 327 (1894); Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 1882 (1896). — 10) SCHULZE, l. c. — 11) SHIBATA, Journ. Coll. Scienc. Tokyo, Vol. XIII, p. 329 (1900). — 12) SCHULZE u. BARBIERI, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 1602 (1881); Journ. prakt. Chem., Bd. XXV, p. 145 (1882); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XI, p. 420 (1886); Landw. Jahrb., Bd. XXI, p. 105 (1892); SCHULZE u. BOSSHARD, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IX, p. 420 (1886).

Asparagin ähnlich, und wurde mit demselben aus dem Wasserextrakte erhalten nach Fällung desselben mit Bleiacetat, und Einengen des vom Blei befreiten Filtrates. Zur Trennung vom Asparagin wurde die Fällung des letzteren als schwerlösliche Cu-Verbindung benutzt. Auch die Zweige verschiedener Ahornarten, sowie die Aesculusrinde lieferten Allantoin. Später hat THOMS[1]) erkannt, daß der in Rinde und Blättern von Cordia excelsa vorkommende von PECKOLT als „Cordianin" bezeichnete Stoff ebenfalls mit Allantoin identisch ist. Die Blätter der Cordia excelsa lieferten 0,266 Proz., die Rinde 0,788 Proz. Allantoin, auch Cordia atrofusca Taub. erwies sich als Allantoin führende Pflanze.

Diaminosäuren sind bisher in Zweigen als Eiweißstoffwechselprodukt nicht nachgewiesen. Der von ORLOFF[2]) in Fichtensprossen gefundene, mit Phosphorwolframsäure fällbare Stoff soll mit Arginin nicht identisch sein, und wäre noch näher zu untersuchen.

SCHULZE und BOSSHARD haben endlich auch kleine Mengen von Nukleinbasen (Xanthin, Hypoxanthin, Guanin) in Rinden und Laubsprossen gefunden. Guanin soll nach SHOREY[3]) im Zuckerrohrsaft vorkommen.

WINTERSTEIN und HUBER[4]) bemühten sich, den die Methylmerkaptanausscheidung im Harn nach Spargelgenuß verursachenden Stoff der Spargelschößlinge zu eruieren; sie halten die Substanz für ein schwefelreiches Pepton.

Ein sehr merkwürdiger, nicht näher aufgeklärter Befund ist das Vorkommen einer dem Tyrosin homologen und tatsächlich meist als Homotyrosin aufgefaßten Substanz in der Rinde von Andiraarten (Voucapoua Aubl.), wo es Surinamin [HÜTTENSCHMIDT[5]]) oder Andirin [HILLER-BOMBIEN[6])] genannt wurde, ferner im Splintholze von Ferreirea spectabilis Allem. (= Angelin von PECKOLT[7]) und in der Wurzel von Krameria triandra Rz. u. Pav. [= Ratanhin von RUGE[8])]. Das Andirin entspricht der Formel $C_{10}H_{13}NO_3$ (Tyrosin = $C_9H_{11}NO_3$) gibt die Reaktionen von PIRIA und MILLON; seine Konstitution ist noch nicht bestimmt worden. Die physiologische Rolle dieses Stoffes ist gänzlich unbekannt.

Erwähnt sei schließlich der Nachweis von SCHULZE und KISSER[9]), daß bei der Asparaginbildung in Zweigen Eiweiß verbraucht wird, wodurch die Erfahrungen von BORODIN gleichfalls ergänzt wurden.

Bezüglich des höchst merkwürdigen, von TREUB[10]) einem eingehenden Studium unterzogenen reichlichen Vorkommens von Cyanwasserstoff in allen Teilen des Pangium edule, einer javanischen Flacourtiacee, ist die Deutung ganz ungewiß. Die Triebspitzen enthalten nach TREUB viel CNH und wenig Eiweiß; auch stellte sich ein Abhängigkeitsverhältnis zwischen der Cyanwasserstoffmenge und der Darreichung von Kohlenhydraten und Nitrat heraus. Jedoch kann TREUBS Meinung, daß die

---

1) H. THOMS, Verhandl. Ges. Naturf. Hamburg, 1901, Bd. II (2), p. 629; Ber. Deutsch. pharm. Ges., Bd. XII, p. 140 (1902). — 2) N. A. ORLOFF, Bot. Cent., Bd. LXXV, p. 77 (1898). — 3) E. C. SHOREY, Journ. Amer. Chem. Soc., Vol. XXI, p. 609 (1899). — 4) E. WINTERSTEIN u. P. HUBER, Zeitschr. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, Bd. VII, p. 721 (1904). — 5) HÜTTENSCHMIDT, Geig. Mag. f. Pharm., Bd. VII, p. 287 (1824). — 6) O. HILLER-BOMBIEN, Arch. Pharm., Bd. CCXXX, p. 513 (1893); WINCKLER, Pharm. Centr., 1840, p. 120; Chem. Centr., 1869, p. 394; 1870, p. 281. — 7) TH. PECKOLT, Zeitschr. österr. Apothek.-Ver., 1868, p. 518; W. GINTL, Wien. Akad., Bd. LVIII, p. 443. — 8) RUGE, Jahresber. Chem., 1862, p. 493. — 9) SCHULZE u. KISSER, Landw. Jahrb., Bd. XVII, p. 701; SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIV, p. 18 (1897). — 10) M. TREUB, Ann. jard. bot. Buitenzorg., Tome XIII, p. 1 (1895). Die wichtigen Untersuchungen desselben Autors über Phaseolus lunatus (ibid. Tome XIX, p. 86 [1904]) konnten leider nicht mehr berücksichtigt werden.

Blausäure hier eine Vorstufe der Eiweißbildung sei, nicht als bindend anerkannt werden, und neue Untersuchungen müßten über die Zugehörigkeit dieser Substanz zum Eiweißstoffwechsel überhaupt noch hinreichende Nachweise erbringen, wobei es sehr interessant wäre zu erfahren, ob CNH in Pangium auch ein Produkt des Eiweißzerfalles sein kann.

Siebenunddreißigstes Kapitel: **Der Eiweißstoffwechsel der Pollenzellen.**

Die vorhandenen Kenntnisse beschränken sich auf einige analytische Ergebnisse hinsichtlich Eiweißgehalt, Aminostoffen und Nukleinbasen.

Der reichliche Proteingehalt reifer Pollenkörner war schon älteren Beobachtern, wie FOURCROY und VAUQUELIN [1]) (Phoenixpollen), LINK [2]), JOHN [3]) und BRACONNOT [4]) aufgefallen. In neuerer Zeit wurde der Proteingehalt von Pollen wiederholt bestimmt und der Literatur seien nachfolgende Daten entnommen:

	Eiweiß	
Pinus silvestris	16,56 Proz.	A. v. PLANTA, Landw. Versuchst., Bd. XXXII, p. 215 (1885).
„ „	15,87 „	K. KRESLING, Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 389 (1891).
Corylus Avellana	30,06 „	PLANTA, l. c.
Beta vulgaris	16,90 „	A. STIFT, Bot. Cent., Bd. LXXXVIII, p. 105 (1901).

Vom Kieferpollen wurde ein „globulinartiger“, also vielleicht ebenfalls den Phytovitellinen zuzurechnender Eiweißstoff angegeben, außerdem „Pepton“ [PLANTA [5])]. Der Gehalt an wasserlöslichem, durch Tannin fällbarem Eiweiß betrug 1,61 Proz.; nach Behandlung mit verdünnter Salzsäure und Natronlauge ergab sich eine weitere Tanninfällung von 1,595 Proz. Nach STIFT entfallen auf die 3,6 Proz. Gesamtstickstoff der Trockensubstanz des Zuckerrübenpollens 2,6 Proz. auf Eiweiß-N, 0,12 Proz. auf Ammoniak-N, 0,4 Proz. auf Aminosäuren-N. Asparagin und Glutamin wurden wiederholt vergeblich gesucht [6]).

Hingegen wurden in allen Fällen Nukleinbasen nachgewiesen. PLANTA erhielt aus Coryluspollen 0,15 Proz., aus Pinuspollen 0,04 Proz. an Hypoxanthin und Guanin. KRESLING fand im Kiefernpollen 0,015 Proz. Xanthin, 0,021 Proz. Guanin, 0,085 Proz. Hypoxanthin. Die genannten Untersucher erhielten auch das Vernin in kleiner Menge aus Corylus- und Pinuspollen, eine Substanz, welche bei Salzsäurebehandlung Guanin abspaltet. Vielleicht kommt auch Adenin vor [SCHULZE und PLANTA [6])].

Über die Resorption dieser Stoffe beim Austreiben der Pollenschläuche ist noch nichts bekannt geworden.

1) FOURCROY u. VAUQUELIN, Gilb. Annal., Bd. XV, p. 298 (1803). — 2) LINK vgl. DAVY, Elem. d. Agrik.-Chem. (1814), p. 163. — 3) JOHN, Schweigg. Journ., Bd. XII, p. 244 (1814). — 4) H. BRACONNOT, Ann. chim. phys., (2), Tome XLII, p. 91 (1829). — 5) A. v. PLANTA, Landw. Versuchst., Bd. XXXI, p. 97 (1884). — 6) Vgl. E. SCHULZE u. PLANTA, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. X, p. 326 (1886).

Achtunddreifsigstes Kapitel: **Der Eiweißstoffwechsel von Früchten.**

Eingehende Studien über dieses Thema sind noch nicht angestellt. Von analytischen Angaben über den Eiweißgehalt einiger Früchte (Rohprotein in Prozenten der Trockensubstanz) seien nachstehende angeführt:

Apfel	2,32	Proz.	Erdbeere	4,63	Proz.
Birne	1,94	„	Heidelbeere	3,60	„
Zwetsche	4,06	„	Feige	5,75	„
Pfirsich	2,89	„	Solanum Melongena	19,83	„
Aprikose	2,84	„	Mespilus germanica	2,62	„
Kirsche	3,45	„	Capsicum annuum	12,29	„
Weintraube	2,97	„			

	Wassergehalt	Eiweiß
Berberis	74,67	0,51
Musa	14,90	12,90
Phoenix	16,68	2,46

Was für eine physiologische Bedeutung die in Früchten vorkommenden proteolytischen Enzyme (Papain, Labferment), welche bereits an anderer Stelle Erwähnung fanden, besitzen, ist noch gänzlich unbekannt.

Neununddreifsigstes Kapitel: **Der Eiweißstoffwechsel der Laubblätter.**

§ 1.

Die Proteinsubstanzen der Laubblätter. Resorptionsvorgänge.

Es muß als eine der dringendsten Aufgaben der chemischen Physiologie bezeichnet werden, das Studium der Eiweißstoffe in den Laubblättern in Angriff zu nehmen, da wir derzeit über die Laubblattproteide so gut wie kein Tatsachenmaterial vorliegen haben. Eine einzige vorläufige Mitteilung von WINTERSTEIN[1]) läßt entnehmen, daß man aus Laubblättern, ähnlich wie bei höheren Pilzen, nicht direkt durch Extraktion zu solchen Mengen von Eiweißpräparaten gelangt, wie man nach dem hohen Stickstoffgehalt der Laubblätter erwarten dürfte. Aus den Angaben von WINTERSTEIN läßt sich noch kein Schluß über die Natur der vorhandenen Proteinstoffe ableiten, und es ist noch alles auf diesem Gebiete eine Angelegenheit der künftigen Forschung.

Die vorhandenen allgemeinen Analysen von Blättern weisen in der Regel einen sehr hohen Stickstoffgehalt für frische Laubblätter auf. Ob man (wie es geschehen ist) dazu berechtigt ist, den Eiweißgehalt durch Multiplikation des Gesamt-N mit 6,25 als brauchbar bestimmt anzusehen, ist sehr zweifelhaft, und die vorliegenden Daten müssen mit großer Reserve hingenommen werden. Eine Übersicht über einige gewonnene Resultate bietet die nachfolgende Zusammenstellung:

1) E. WINTERSTEIN, Ber. bot. Ges., Bd. XIX, p. 326 (1901).

	Wassergehalt Proz.	„Rohprotein" Proz.	
Zea Mays	—	6,28	BARRAL, Just, 1877, p. 720.
Allium Porrum	—	21,23	DAHLEN, Landw. Jahrb. 1874, p. 321.
Elodea canadensis	—	17,37	HOFFMEISTER, Centr. Agr.-Chem. 1879, p. 915.
Quercus Cerris	10,1	10,2	MORARA, Just, 1891, Bd. I, p. 69.
Urtica dioica	82,44	5,5	STORER und LEWIS, Just, 1878, Bd. I, p. 302.
Polygonum hydropiper	10,25	1,0	TRIMBLE und SCHUCHARD, Just, 1885, Bd. I, p. 85.
Chenopod. album	80,8	3,94	STORER nnd LEWIS, l. c.
Spinacia oleracea	—	33,06	DAHLEN, l. c.
Portulaca oleracea	92,61	2,24	STORER und LEWIS, l. c.
Ulex europaeus	57,35	4,47	TROSCHKE, Just, 1885, Bd. I, p. 91.
Sarothamn. scoparius	8,3	15,9	WITTELSHÖFER, Centr. Agr.-Chem. 1879, p. 713.
Vicia Cracca	—	27,37	BAESSLER, Versuchsst., Bd. XXVII, p. 415 (1881).
Brassica			
Krauser Grünkohl — Mesophyll	—	13,65	DAHLEN, l. c.
Krauser Grünkohl — Rippen	—	17,33	DAHLEN, l. c.
Rotkraut — Mesophyll	—	20,27	DAHLEN, l. c.
Rotkraut — Rippen	—	15,62	DAHLEN, l. c.
Weißkraut — Mesophyll	—	16,41	DAHLEN, l. c.
Weißkraut — Rippen	—	15,18	DAHLEN, l. c.
Ilex paraguayensis	9,407	4,51	DAUBER, Just, 1886, Bd. II, p. 332.
Thea sinensis	58,95	1,46	PECKOLT, Just, 1884, Bd. I, p. 183.
Turnera aphrodisiaca	9,06	14,88	PARSONS, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 1113 (1881).
Petroselinum sativum	—	24,46	DAHLEN, l. c.
Andromeda Mariana	2,16	2,73	DOWD, Just, 1892, Bd. II, p. 409.
Cuscuta epithymum	86,49	1,55	KÖNIG, Just, 1874, Bd. II, p. 861.
Symphytum asperrim.	—	29,12	A. VÖLKER, Just, 1878, Bd. I, p. 302.
Glechoma hederacea	6,16	4,08	RIDWAY, Just, 1892, Bd. II, p. 409.
Plantago major	81,44	2,65	STORER und LEWIS. l. c.
Coffea arabica	10,29	5,1	O. HEHNER, Just, 1879, Bd. I, p. 327.
Valerianella olitoria	—	31,76	DAHLEN, l. c.
Lactuca sativa — Mesophyll	—	31,75	DAHLEN, l. c.
Lactuca sativa — Rippen	—	23,81	DAHLEN, l. c.
Cichorium Endivia	—	38,77	DAHLEN, l. c.
Leontodon Taraxacum	85,54	2,81	STORER und LEWIS, l. c.
Ambrosia artemisiifolia	6,26	1,87	SCHWAB, Just, 1890, Bd. II, p. 303.

Übrigens hat auch UNO[1]), welcher aus verschiedenen Blättern das in Wasser lösliche und beim Erhitzen koagulierbare Albumin bestimmte, gefunden, daß in den meisten Fällen die Blätter relativ sehr reich an Eiweißstoffen sind.

Untersuchungen über den Proteingehalt der Blätter in verschiedenen Lebensstadien sind ebenfalls noch nicht in ausreichendem Maße angestellt. KELLNER[2]) verdanken wir eine eingehende und wertvolle Studie über die stofflichen Veränderungen der Teeblätter während der Lebensdauer eines Blattes. Bezüglich des „Rohprotein" berichtet KELLNER, daß man infolge des stetig wachsenden Gehaltes an Rohfaser und Fett eine Verminderung des ursprünglichen prozentischen Gehaltes der Trockensubstanz an Eiweiß bis nahezu auf die Hälfte findet. Doch erwiesen sich die ausdauernden Theablätter gegen das Ende ihrer Vegetationszeit noch viel proteinreicher als die Blätter unserer Laubbäume.

Die Bestimmung des Stickstoffes in abgeworfenen Blättern ergibt aber durchgängig keine niederen Zahlen, so daß man daran Zweifel hegen darf, ob man von einer „herbstlichen Entleerung und Stoffrückwanderung" bezüglich der Stickstoffverbindungen in Blättern sprechen darf. EMEIS und LOGES[3]) haben an frisch abgefallenem Laub eine Reihe von Stickstoffbestimmungen angestellt, und es enthielten in Prozenten der Trockensubstanz an „Rohprotein":

Salix alba	16,74	Proz.	Carpinus Betulus	7,57	Proz.
Populus canescens	11,52	„	Quercus Robur	7,07	„
„ argentea	12,51	„	Fagus silvatica	6,57	„
Betula alba	5,05	„	Acer pseudoplatanus	6,39	„
Alnus glutinosa	18,71	„			

Auch STONE und FULLENWIDDER[4]) kamen bezüglich Acer zu ähnlichen Resultaten. Hingegen sind FRUWIRTH und ZIELSTORFF[5]) für Humulus Lupulus zur Annahme geneigt, daß tatsächlich eine herbstliche Rückwanderung von Stickstoffverbindungen stattfinde. Die Möglichkeit hierzu liegt allerdings vor, da der jeweils vorhandene Proteingehalt der Blätter bestimmt ist durch den Überschuß des im Laubblatte gebildeten Eiweiß über das verbrauchte Protein, und die Eiweißbildung in herbstlichen Blättern wohl allmählich eine starke Verminderung erfahren dürfte mit dem Rückgange der Assimilationstätigkeit. Nicht bekannt sind aber wiederum die Verhältnisse des Abströmens der stickstoffhaltigen Materialien (Aminosäuren) aus den Blättern, welches möglicherweise auch eine Verminderung gegen Ende der Vegetationsperiode erfahren könnte.

Dies führt uns auf die Frage nach der in Laubblättern stattfindenden Eiweißresorption. Proteolytische Enzyme werden wohl in Blättern kaum fehlen, und LOEW[6]) hat für Nicotiana die Existenz eines solchen Enzyms nachgewiesen. Angaben über Verbreitung solcher Enzyme und ihre physiologische Rolle stehen aber noch aus. Ehe nicht diese und verwandte Fragen entschieden sind, kann auch eine bestimmte Meinung über die „Auswanderung" der Eiweißsubstanzen aus den Blättern nicht geäußert werden, und dasjenige, was bisher über derartige Vor-

1) H. UNO, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. IV, p. 391 (1902). — 2) O. KELLNER, Landw. Versuchst., Bd. XXXIII, p. 370 (1887). — 3) EMEIS u. LOGES, Just bot. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 173. — 4) W. E. STONE u. J. S. FULLENWIDDER, Chem. Centr., 1893, Bd. II, p. 650. — 5) C. FRUWIRTH u. W. ZIELSTORFF, Landw. Versuchst., Bd. LV, p. 9 (1901). — 6) O. LOEW, U. St. Departm. of Agricult., 1900, Rep. No. 65.

gänge gesagt wird, kann sich noch nicht in hinreichend bestimmten Ausdrücken bewegen. Hingewiesen sei auf die noch nicht näher analysierte Beobachtung von MIYACHI[1]), wonach die alten, im Beginnedes Absterbens stehenden Blätter von Paeonia albiflora merklich asparaginreicher werden, als die frischen Blätter.

Die von SUZUKI[2]) dargelegte Meinung, daß während der Nacht in den Blättern Reserveproteide unter Bildung von Aminosäuren zerlegt werden, und die letzteren nach anderen Teilen der Pflanze transportiert werden, dürfte wohl im wesentlichen der wirklichen Sachlage entsprechen, besonders mit der Modifikation, daß die Zerlegung und Bildung von Eiweiß als fortdauernde Prozesse in den Laubblättern zu gelten haben und Nachts durch Überwiegen des ersteren Vorganges der genannte Effekt zustande kommt. Doch fehlen, wie gesagt, die exakten, durch eingehende Untersuchungen geschaffenen Grundlagen auf diesem Gebiete noch ganz.

§ 2.

Die Bildung von Proteinstoffen in den Laubblättern.

SACHS[3]) hat wohl zuerst (1862) darauf hingewiesen, daß bei den höheren Pflanzen die reichlichste Bildung von Eiweißstoffen in den assimilierenden Laubblättern stattfinden dürfte, und wir finden bei SACHS zugleich die Bemerkung, daß „es nicht unmöglich erscheine, daß auch außerhalb der chlorophyllhaltigen Zellen der Blätter Eiweißstoffe durch Kombination assimilierter stickstofffreier Substanzen mit Ammoniak oder Salpetersäureverbindungen entstehen könnten“. Nur den Zellen der Vegetationspunkte und den Zellen des Cambiums wollte SACHS die Fähigkeit der Eiweißsynthese absprechen. HANSTEIN sprach sich auf Grund seiner Ringelungsversuche dahin aus, daß „aus allem hervorgehe, daß auch die Proteinkörper erst durch die Tätigkeit des Laubes konstruiert werden können, und von da aus verteilt werden, zugleich mit den Kohlenstoffverbindungen“.

Die hervorragende Bedeutung der Laubblätter für die Eiweißbildung in den grünen Gewächsen dürfte denn auch heute einem Zweifel kaum unterworfen sein, ebensowenig wie die Fähigkeit anderer Organe, an der Eiweißsynthese in bestimmtem Grade zu partizipieren. In den Laubblättern bieten die reichliche Zufuhr von Stickstoffverbindungen durch den Transpirationsstrom (Nitrate und Ammoniaksalze), sowie die reichlichste Versorgung der synthetisch wirksamen Zellen mit Zucker und Kohlenhydraten die besten Bedingungen für die Proteinsynthese, wobei allerdings, wie darzulegen sein wird, die Analyse der wirksamen und zur Eiweißsynthese notwendigen Faktoren noch lange nicht in genügendem Maße durchgeführt ist.

Analog wie bei der Ernährung eines Schimmelpilzes durch Zucker und Ammoniaksalz neben den notwendigen Aschenstoffen, so ist auch bei der Eiweißsynthese in Blättern, wie KELLNER und EMMERLING wohl zuerst ausgeführt haben, die Annahme sehr begründet[4]), daß wir zwei Hauptstadien in diesem Prozesse zu unterscheiden haben, die Synthese

1) T. MIYACHI, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. II, p. 458 (1896). — 2) U. SUZUKI, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. III, p. 241 (1897). Vgl. auch A. MENOZZI, Just bot. Jahresber., 1888, Bd. I, p. 38. — 3) J. SACHS, Experimentalphysiologie (1865), p. 343; Flora, 1862; Bot. Ztg., 1862, p. 63. — 4) Im Gegensatze zur Meinung von O. TREBOUX, Ber. Botan. Ges., Bd. XXII, p. 572 (1904) ist obige Annahme selbst dann zulässig, wenn in einem Falle NH_4-Salze die beste N-Quelle sind.

von α-Aminosäuren mit ihrer wirksamen Gruppe COOH — $CHNH_2$ — und die Kondensation der Aminosäurereste zum Eiweißmolekül. Man darf vielleicht sagen, daß die Begünstigung der Bildung von Aminosäuren in den Blättern durch die obwaltenden Bedingungen ebensowohl die Ursache für die quantitative Bedeutung der Proteinsynthese in den Blättern abgibt, wie die ergiebige Kondensation der Aminosäuren zu Eiweiß als direkte Ursache.

Als Stickstoffquellen kommen für die Eiweißsynthese in Laubblättern im natürlichen Leben vor allem in Betracht die aus dem Boden aufgenommenen Verbindungen: Nitrate und Ammoniaksalze, welche zu den Blättern in den Wasserbahnen emporgeleitet werden und daselbst der Verarbeitung unterworfen sind. Einer Reihe von Erfahrungen [1]) zufolge ist der Nitratgehalt der Blätter in der Tat kleiner als derjenige von Stengeln und Wurzeln, was ebenfalls als Stütze für die Ansicht dienen kann, daß die Nitrate in den Blättern einem lebhaften Verbrauche unterliegen [2]).

Der Luftstickstoff ist, wie anderen Orts bereits ausgeführt wurde, weder für die Blätter der Leguminosen noch für die Blätter der anderen Phanerogamen eine direkte Quelle der N-Versorgung. Auch wurden die Arbeiten von FRANK [3]), welche die direkte Aufnahme von Luftstickstoff für die Blätter aller Phanerogamen beweisen sollten und selbst die Stickstofffixierung der Leguminosen als einen derartigen Vorgang betrachteten, bereits in Kapitel 31 in ihren Resultaten als unzutreffend bezeichnet.

Anders liegt die Sache bezüglich der in der Luft vorhandenen kleinen Mengen von Ammoniak, für welche die Möglichkeit einer Ausnützung wohl besteht. Bekanntlich hat LIEBIG [4]) zuerst die Behauptung vertreten, daß kleine Ammoniakmengen der Vegetation durch die Niederschläge fortwährend durch Blätter und Wurzeln zugeführt werden. Später haben experimentelle Studien von A. MAYER und L. KOCH [5]) sowie von NERGER [6]) gezeigt, daß eine Aufnahme von Ammoniak aus der umgebenden Luft durch die Blätter tatsächlich möglich ist. Doch ist kein Zweifel, daß diese Art von Stickstoffversorgung lange nicht ausreichend ist, um in der Natur die Eiweißsynthese der Laubblätter zu unterhalten. Hier haben wir es vielmehr zu tun mit der aus dem Boden aufgenommenen Salpetersäure, eventuell auch mit Ammoniaksalzen.

ZALESKI [7]) hat über Versuche berichtet, in welchen abgeschnittene Helianthusblätter im Dunklen auf nitrat- und zuckerhaltiger Nährlösung schwimmend, ihren Eiweißgehalt namhaft vermehrten. Von den Versuchen dieses Autors führt nachstehende Tabelle einige Zahlen an. (Eiweißstickstoff in Milligramm pro 1 qm gebildet):

1) Vgl. HOFFMANN, Arch. Pharm., Bd. CXXII, p. 193 (1865); HOSAEUS, Jahresber. Agrik.-Chem., 1865, p. 87; FRÜHLING, Landw. Versuchst., Bd. IX, p. 150 (1867); SOROKIN, Just Jahresber., 1875, p. 871; EMMERLING, Versuchst., Bd. XXIV, p. 136 (1880); MONTEVERDE, Just. Jahresber., 1883, Bd. I, p. 57. — 2) FRANK (Ber. bot. Ges., Bd. V, p. 472 [1887]) hatte allerdings daraus den entgegengesetzten Schluß abgeleitet, daß die Nitrate gar nicht bis zu den Blättern gelangen, weil sie früher assimiliert werden; diese Deutung wird aber durch anderweitige Erfahrungen widerlegt. — 3) A. B. FRANK u. R. OTTO, Ber. bot. Ges., Bd. VIII, p. 331 (1890). — 4) J. LIEBIG, Die Chemie und ihre Anwendung auf Agrik. u. Physiol., 7. Aufl. (1862), Bd. I, p. 313; Bd. II, p. 300. — 5) A. MAYER u. L. KOCH, Ber. chem. Ges., 1873, p. 1406; MAYER, Landw. Versuchst., Bd. XVII (1874). — 6) C. NERGER, Deutsche landw. Presse, Bd. XIII, p. 256 (1886). — 7) W. ZALESKI, Ber. bot. Ges., Bd. XV, p. 536 (1897); Bot. Centr., Bd. LXXXVII, p. 281 (1901).

Versuch No.	Dauer in Stunden	Mit Nitrat und Zucker Kontroll-blatt-hälfte	Versuchs-blatt-hälfte	Diff.	Ohne Nitrat mit Zucker Kontroll-hälfte	Versuchs-hälfte	Diff.	Mit Nitrat ohne Zucker Kontroll-hälfte	Versuchs-hälfte	Diff.
I	6	2621	2853	+232	2614	2610	—4			
II	19	3355	3582	+227	3354	3353	—1			
III	19	2610	2824	+214	2613	2620	+7			
IV	18	2446	2640	+194	2451	2457	+6			
IX	21							2887	2493	—394
X	21							2870	2767	—103
XI	21							2823	2578	—245

Daß im Dunklen tatsächlich in den Blättern auf Kosten von Salpetersäure Eiweiß unter bestimmten Bedingungen gebildet werden kann, geht auch aus Versuchen von SUZUKI[1]) an etiolierten Gerstenkeimlingen hervor. SUZUKI brachte die etwa 15 cm hohen Pflanzen für 7 Tage in 0,2 Proz. $NaNO_3$, teilte die Versuchspflanzen sodann in zwei Partien, von welchen die eine sofort zur Analyse kam, die andere aber 7 Tage hindurch im Dunklen in 10-proz. Rohrzuckerlösung gehalten wurde. Es enthielten von beiden Partien

	Gesamt-N	Protein-N	Asparagin-N	Nitrat-N	sonst. N
100 Keimlinge am Anfange des Versuches mg	57,6	25,2	17,2	4,4	10,8
100 Keimlinge am Ende des Versuches mg	58,2	30,5	16,6	0,0	11,2

Diese Proteinbildung kann aber nur bei reichlicher Zuckerzufuhr stattfinden, da SUZUKI bei Anwendung von 1-proz. Zuckerlösung ein Plus an Eiweiß-N auf Kosten des Nitrat-N nicht festzustellen vermochte. Daß Eiweißbildung im Dunklen bei Darreichung von Nitrat und Zucker bei Blättern erfolgen kann, haben aber weiter schon Erfahrungen von BOUSSINGAULT[2]), in neuerer Zeit Arbeiten von KINOSHITA[3]), MAZÉ[4]), MALINIAK[5]), gezeigt. SAPOSCHNIKOFFS[6]) Versuche demonstrierten, daß auch abgeschnittene Blätter aus Nitraten Eiweiß formieren können.

Wichtige Beiträge zum Studium der Eiweißstoffbildung in Blättern aus Nitraten stammen ferner von GODLEWSKI[7]). Auch in den Versuchen dieses Autors stellte sich die Möglichkeit heraus, daß Blätter im Dunklen auf Kosten von Nitrat und Zucker Eiweiß bilden können: doch war die Eiweißbildung im Lichte, selbst wenn man durch Ausschluß von Kohlensäure für eine Ausschaltung der assimilatorischen Zuckerbildung Sorge getragen hatte, mehr als dreimal so intensiv. LAURENT, MARCHAL und CARPIAUX[8]), welche in einer ersten Arbeit gemeint hatten, daß eine Nitratverarbeitung im Dunkeln überhaupt kaum stattfinde, schlossen sich den wesentlichen Resultaten GODLEWSKIS in neuester Zeit gleichfalls an. Sie bestätigten ferner SUZUKIS Ergebnisse und legten gleichzeitig dar, daß die Wirkung des Lichtes auf die Protein-

1) SUZUKI, Bull. Coll. Agricult. Tokyo, Vol. II, p. 409 u. Vol. III, p. 241 (1898); O. LOEW, Bot. Centr., Bd. LXXV, p. 289 (1898). — 2) BOUSSINGAULT, Agronomie etc., Tome VII, p. 130. — 3) KINOSHITA, Agricult. Coll. Tokyo, Vol. II, No. 4. — 4) MAZÉ, Compt. rend., Tome CXXVIII, p. 185; Tome CXXVII, p. 1031 (1899). — 5) M. MALINIAK, Rev. gén. Bot., Tome XII, p. 337 (1900). — 6) SAPOSCHNIKOFF, Bot. Centr., Bd. LXIII, p. 246 (1895). — 7) E. GODLEWSKI, Anzeig. Akad. Krakau, 1897; Bullet. Acad. scienc. Cracovie, 1903. — 8) LAURENT, MARCHAL u. CARPIAUX, Bull. Acad. roy. Belg., Tome XXXII (1896); LAURENT u. MARCHAL, Recherch. sur la synthèse des subst. albuminoid. par les végétaux. Bruxelles, 1903.

synthese hauptsächlich als eine Wirkung der ultravioletten Strahlen anzusehen sei, während die bei der Assimilation tätigen Strahlen für die Eiweißsynthese fast ohne Bedeutung sind. Die von GODLEWSKI und LAURENT gefundene Wirkung des Lichtes auf die Eiweißvermehrung kann man, wie SCHULZE[1]) und EMMERLING[2]) bemerkten, auch dahin deuten, daß bei den verdunkelten Pflanzen ein gesteigerter Eiweißzerfall eintritt, so daß Lichtpflanzen schließlich mehr Eiweiß bei gleich intensiver Eiweißsynthese aufweisen, als verdunkelte Exemplare. Dies wäre aber noch experimentell zu untersuchen. GODLEWSKI hat dagegen die Erfahrung von BALICKA IWANOWSKA[3]) geltend gemacht, daß die Abnahme an Eiweiß-N und die Zunahme an Nichtprotein-N bei belichteten in CO_2-freier Atmosphäre gehaltenen und bei verdunkelten Lupinen (unter Ausschluß einer Stickstoffquelle) ganz gleich verlief.

Aus früherer Zeit liegen eine ganze Reihe von Erfahrungen vor, welche den Verbrauch von Nitraten zur Eiweißbildung in den Blättern wahrscheinlich machen. SOROKIN[4]) beobachtete, daß die Blätter nitratärmer seien, als die anderen Teile der Pflanzen. PAGNOUL[5]) war wohl der erste, welcher direkt behauptete, daß in besonnten Blättern die Nitrate rasch verschwinden und organische Stickstoffverbindungen daraus formiert werden. Man versuchte späterhin mit mikrochemischen Reagentien: Diphenylamin-H_2SO_4 [MOLISCH[6])], Cinchonamin [ARNAUD[7]), CAPUS[8])] den Nitratnachweis in Blättern zu führen, und SCHIMPER[9]), welcher auf Grund mikrochemischer Erfahrungen wohl die beste Untersuchung über die Eiweißbildung in den grünen Organen der höheren Pflanzen ausgeführt hat, sprach sich dahin aus, daß die Nitrate in den Mesophyllzellen speziell zu Eiweiß verarbeitet werden, und daß man mit großer Wahrscheinlichkeit die Chloroplasten als Sitz dieser Tätigkeit ansehen könne. Seine, sowie PALLADINS Ansicht, daß Glykose und Salpetersäure unter Bildung von Oxalsäure Asparagin liefern, ist allerdings durch chemische Gründe nicht plausibel zu machen. Erwähnt sei noch, daß BERTHELOT und ANDRÉ[10]) eine Nitratverarbeitung durch die Laubblätter aus der Tatsache erschlossen, daß stark belaubte Boragopflanzen weniger Nitrat enthielten, als schwach belaubte Exemplare.

Jedenfalls muß in den Laubblättern eine Reduktion der Nitrate vor sich gehen, wenn Eiweißstickstoff aus Nitratstickstoff entstehen soll. LAURENT[11]) hat wohl zuerst auf die Reduktion von Nitraten durch höhere Pflanzen aufmerksam gemacht, indem er zeigte, daß Keimpflanzen imstande seien, Nitrat zu Nitrit zu reduzieren. JORISSEN[12]) erhob jedoch

---

1) E. SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIV, p. 93 (1897). — 2) EMMERLING, Landw. Versuchst., Bd. LIV, p. 228 (1900). — 3) BALICKA IWANOWSKA, Bull. Acad. scienc. Cracovie, 1903. — 4) SOROKIN, Just Jahresber., 1875, p. 871. — 5) PAGNOUL, Annal. agron., Tome V, p. 481 (1879); Tome VII, p. 5 (1881). — 6) H. MOLISCH, Ber. bot. Ges., Bd. I, p. 150 (1883); Sitz.-Ber. Wien. Akad., 1887, Mai; Bd. XCV, I, p. 221; Bot. Centr., Bd. XXXI, p. 154 (1887). — 7) A. ARNAUD u. L. PADÉ, Compt. rend., Tome XCVIII, p. 1488; Bd. XCIX, p. 190 (1884). Jedoch ELLRAM, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 99. Eine weitere mikrochemische Nitratprobe (Baryumnitratkristalle als Erkennungsmittel) wurde von R. BRAUNS (Jahrb. f. Mineral., 1897, Bd. I, p. 73) angegeben, sowie von J. SCHRÖDER VAN DER KOLK, ibid., p. 219. — 8) G. CAPUS, Ann. agron., Tome XII, p. 24 (1886). — 9) A. F. W. SCHIMPER, Flora, 1890, p. 207; Bot. Ztg., 1888, No. 9 ff. — 10) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome XCIX, p. 355, 550, 591 (1884). — 11) E. LAURENT, Ann. Inst. Pasteur, Tome IV (1890), No. 11; Bull. Agric. roy. Belg. (3), Tome XX, p. 478 (1890); Beihefte Bot. Centr., Bd. II, p. 434 (1892). — 12) A. JORISSEN, Bull. Acad. roy. Belg., Tome XIII (1887). Ebenso JODIN, Ann. agron., 1897.

Zweifel dagegen, und in der Folge wurde diese Reduktion lange Zeit als Werk von Bakterien angesehen. Überdies lehrten die Erfahrungen von MOLISCH und anderen Forschern[1]), daß salpetersaure Salze für Phanerogamen sehr schädlich wirken, so daß man von der Eventualität einer intermediären Nitritbildung bei der Nitratverarbeitung in eiweißbildenden Laubblättern ganz absah. In letzter Zeit ist jedoch die Frage, ob Nitritbildung durch Nitratreduktion im Pflanzenkörper möglich ist, in ein anderes Stadium getreten, nachdem GODLEWSKI und POLSZENIUSZ[2]) an keimenden Samen in steriler Kultur neuerdings die Nitritbildung aus Salpeterlösung im anaëroben Leben feststellten und NABOKICH[3]) diese Erscheinung für den anaëroben Stoffwechsel steriler Keimlinge mittelst der Jodreaktion bestätigen konnte. Sehr wahrscheinlich ist aber auch nach den Befunden von ASO[4]) in den Knollen und Knospen von Sagittaria Nitrit zugegen, nachdem hier sowohl die Jodstärkereaktion als die GRIESSsche Reaktion positiv ausfallen und Oxydasen anscheinend hierbei nicht in Betracht kommen. Vorkommen von Nitriten wurde übrigens auch von TJADEN MODDERMANN[5]) für den Stengelsaft von Fuchsia und von GIUSTINIANI[6]) für Urtica angegeben. Man hätte daher aufs neue zu untersuchen, ob bei der Nitratverarbeitung in Laubblättern nicht doch Nitrit als intermediäres Produkt auftritt. Über den weiteren Verlauf lassen sich keine gesicherten Vermutungen aufstellen. BACH[7]) dachte daran, daß aus HNO_3 zunächst HNO_2 entstehe, diese in $HN=O$ übergehe, welche mit H_2O Hydroxylamin $H_2N=OH$ liefere; mit dem durch CO_2-Reduktion entstandenen Formaldehyd solle Formamid: $COH \cdot NH_2$ gebildet werden. LAURENT und MARCHAL[8]) halten es für möglich, daß Formamid in Blausäure übergehe: $COH \cdot NH_2 = CNH + H_2O$ und bringen auch das von TREUB in Pangium entdeckte Vorkommen von Blausäure hiermit in Zusammenhang.

Nach LOEW[9]) ist nun eine Reduktion von Nitrat zu Ammoniak auf katalytischem Wege unter bestimmten Bedingungen erzielbar, und in der Tat legen verschiedene Erfahrungen auf tierphysiologischem Gebiete nahe, daß Enzyme existieren, welche Nitrate zu Nitrit reduzieren. Wenigstens ist es möglich, in aseptischer Autolyse von Organbrei die Entstehung von Nitrit aus zugesetztem Nitrat zu beobachten (ABELOUS und GÉRARD, STEPANOW[10])). Eine Verfolgung dieser Erscheinung auf botanischem Gebiete steht jedoch noch aus.

Nach den im vorhergehenden angeführten Versuchen muß man annehmen, daß die Nitratreduktion sowohl im Dunklen als auch im Lichte vor sich geht, daß aber belichtete Blätter viel mehr Nitrat ver-

---

1) MOLISCH, l. c., 1887, p. 234. Ferner von älteren Autoren: RAULIN, l. c., p. 229 u. BIRNER u. LUCANUS, Landw. Versuchst., Bd. VIII, p. 128 (1866). Das als Zwischenprodukt der Nitratreduktion gleichfalls mögliche Hydroxylamin wirkt nach V. MEYER u. E. SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 1554 (1884) auch in seinen Salzen sehr giftig. Vgl. auch L. LUTZ, Congr. soc. savant., 1899. — 2) GODLEWSKI u. POLSZENIUSZ, Über die intramolekulare Atmung etc., Krakau, 1901, p. 252. — 3) A. NABOKICH, Beihefte bot. Centr., Bd. XIII, p. 325 (1903); Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 398 (1903). — 4) K. ASO, Beiheft, Bd. XV, p. 208 (1903). — 5) R. S. TJADEN MODDERMANN, Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 377. — 6) GIUSTINIANI, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 930. — 7) A. BACH, Compt. rend., Tome CXXII, p. 1499 (1897); Arch. scienc. phys. Genève (4), Tome V, p. 520 (1898). — 8) LAURENT u. MARCHAL, l. c., p. 23 des Sep.-Abdr. — 9) O. LOEW, Ber. chem. Ges., 1890, p. 675. Vgl. auch J. H. KASTLE u. E. ELVOVE, Amer. chem. Journ., Vol. XXXI, p. 606 (1904). — 10) E. ABELOUS u. E. GÉRARD, Compt. rend., Tome CXXIX, p. 56 (1899); A. STEPANOW, Arch. exp. Path., Bd. XLVII, p. 411 (1902).

arbeiten, als im Dunklen. Auch SCHIMPER fand, daß im Dunklen Anhäufung von Nitrat eintritt, welche sich bei Lichtzutritt wieder verliert. In einigem Widerspruche mit den übrigen Angaben befindet sich KOSUTANY[1]), welcher bei halbierten Blättern von Vitis riparia nachts weniger Nichtprotein-N und mehr Eiweiß-N fand, als bei Tage, und außerdem bei Tage mehr Nitrat-N nachweisen konnte. KOSUTANY will daraus schließen, daß in der Nacht die nichteiweißartigen Stickstoffverbindungen in größerer Menge in Eiweiß übergehen, als am Tage. Angesichts zahlreicher damit widersprechender Befunde müssen diese Angaben mit Reserve hingenommen werden. Die Eiweißbildung in Laubblättern bei Darreichung von Ammoniaksalzen ist ebenfalls durch eine Reihe experimenteller Erfahrungen sichergestellt worden. Nach MAZÉ[2]) wirken Ammoniaksalze gleich gut wie Nitrate, nur darf eine gewisse niedrige Konzentrationsgrenze nicht überschritten werden. Wenn man die Erfahrungen von TAKABAYASHI[3]) dahin deuten darf, so tritt diese schädliche Wirkung besonders bei Abwesenheit von Zucker hervor, und es dürfte bei Ammoniakdarreichung eine sehr reichliche Zuckerzufuhr angezeigt sein. HANSTEEN[4]) fand für die Eiweißbildung von Lemna Ammoniumchlorid und -sulfat im Vereine mit Zucker sehr günstig. Für den Erfolg der Ammoniak- und Nitratdarreichung bei etiolierten Gerstenpflänzchen gab KINOSHITA[5]) folgende Zahlen:

Hordeum	1 Woche hindurch begossen mit	Wasser	1-proz. NH_4Cl	äquival. $NaNO_3$
enthielt:	Gesamt-N	3,512 Proz.	4,436 Proz.	4,925 Proz.
	Protein-N	2,704 „	2,126 „	2,066 „
	Asparagin-N	0,656 „	2,027 „	0,977 „
Bei Mais				
(4 Tage belichtet aufgestellt)	Gesamt-N	4,13 „	4,23 „	4,15 „
	Asparagin-N	0,38 „	0,73 „	0,24 „

Daß wir als erstes Stadium der Nitratassimilation, sowie der Ammoniakassimilation in den Blättern die Bildung von Aminosäuren anzunehmen haben, hat KELLNER[6]), und sodann EMMERLING[7]) näher ausgeführt. Nach EMMERLING sind die Laubblätter die hauptsächlichsten Bildungsherde von Aminosäuren in der Pflanze, wenn auch Wurzel und Stengel bei der Aminosäuresynthese in gewissem Grade partizipieren. Die Vegetationspunkte, wie junge Früchte, Samen, besitzen nach EMMERLING die Fähigkeit, Eiweiß aus Aminosäuren aufzubauen. Nach EMMERLINGs Analysen nimmt in den Blättern bis zur Blütezeit der Pflanze der Gesamtstickstoff und der Eiweißstickstoff fortwährend zu und bleibt hierauf fast konstant bis zum Absterben der Pflanze trotz des großen Stickstoffbedarfes der heranreifenden Samen. Der Nichtprotein-N nimmt auch in den späteren Stadien nach der Blütezeit in den Blättern nicht ab; dies betrifft sowohl den Aminosäure-N, als den Gesamtamid-N. Erst in den letzten Stadien tritt eine Verminderung ein. In Samen

1) KOSUTANY, Landw. Versuchst., Bd. XLVIII, p. 13 (1896). — 2) MAZÉ, Ann. Inst. Pasteur, Tome XIV, p. 26 (1900); Compt. rend., Tome CXXVII, p. 1031 (1899). — 3) TAKABAYASHI, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. III, p. 265 (1897). Vgl. auch SUZUKI, ibid., Bd. II, No. 7 (1897). — 4) HANSTEEN, Ber. bot. Ges., Bd. XIV, p. 362 (1896). — 5) KINOSHITA, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. II, p. 200 (1897). — 6) O. KELLNER, Landw. Jahrb., Bd. VIII, p. 243 (1879). — 7) EMMERLING, Landw. Versuchstat., 1880, p. 113; Bd. XXXIV, p. 1 (1887); Just botan. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 73.

und Hülsen (Vicia Faba) vermindert sich aber der Nichtprotein-N während der Reifezeit stark. Der Quotient Nichtprotein-N : Gesamt-N nimmt mit zunehmender Reife allgemein ab. Zur Ergänzung dieser Angaben seien folgende Zahlen aus EMMERLINGS Analysen angeführt:

Datum	Gesamt-N in Proz. der Trockensubstanz			Aminosäure-N in Proz. der Trockensubstanz		
	Wurzel	Blätter	Samen	Wurzel	Blätter	Samen
9. Juni	3,09	4,54	—	0,312	0,370	—
3. Juli	2,04	5,29	—	0,327	0,325	
28. „	—	5,38	6,65	—	0,357	0,844
7. August	—	—	5,10	—	—	0,887
18. „	—	4,59	8,77	—	0,211	0,342
1. Septbr.	1,58	3,81	4,38	0,106	0,146	0,142
9. Oktob.	—	—	4,43	—	—	0,045

GODLEWSKI hat mitgeteilt, daß sowohl bei belichteten als bei verdunkelten Weizenpflänzchen diejenigen, welche sich unter Darreichung von Nitrat entwickelt hatten, viel mehr Nichtproteinstickstoff enthielten, als die in stickstofffreier Lösung entwickelten Pflänzchen.

	Nitratdarreichung	N-freie Lösung	
Lichtpflanzen	43,12	21,68	Proz. an organ. Nichtprotein-N
Dunkelpflanzen	44,12	23,64	„

Die erhaltenen Zahlen sind für Licht- und Dunkelpflanzen nur wenig verschieden. Da nun aber Lichtpflanzen viel reichlicher Eiweiß bilden als Dunkelpflanzen, so scheint es, als ob der befördernde Einfluß des Lichtes sich mehr auf die Kondensation der Aminosäuren zu Eiweiß, als auf die Aminosäuresynthese aus Nitrat selbst erstrecken würde. Die Annahme von C. O. MÜLLER [1]), daß gerade das Asparagin (welches bei Verdunklung in Blättern ebenso reichlich auftritt, wie bei Keimpflanzen) als intermediäres Produkt bei der Eiweißsynthese anzusehen ist, halte ich für nicht begründet. Noch weniger zutreffend sind die von MÜLLER über den chemischen Modus der Asparaginbildung geäußerten Ansichten. Über den Chemismus der Aminosäuresynthese in Laubblättern fehlen überhaupt noch gegründete Vorstellungen. Möglich, daß hier Oxysäuren eine Rolle spielen. Ob die interessante Synthese von Aminoessigsäure durch Ammoniakeinwirkung auf Glyoxylsäure [ERLENMEYER und KUNLIN [2]) eine physiologische Bedeutung haben kann, wäre vielleicht einer näheren Untersuchung wert.

In neuerer Zeit sind eine Reihe von Experimentaluntersuchungen angestellt worden, welche uns durch die Darreichung fertiger Aminosäuren an Laubblättern und deren Verarbeitung zu Eiweiß im Versuche den natürlichen Vorgang der Eiweißbildung aus den intermediär gebildeten Aminosäuren illustrieren. HANSTEEN [3]) fütterte im Dunklen stehende Lemna mit Zucker und Aminosäuren, und gewann durch einige Kombinationen (Asparagin mit Traubenzucker oder Saccharose; Glykokoll und Saccharose, aber auch Harnstoff und Traubenzucker) eine durch die MILLONsche Reaktion nachweisbare Eiweißvermehrung gegenüber Kontrollpflanzen. Mit Leucin, Alanin, Kreatin wurden aber keine Resultate erzielt. Ganz ähnliche Ergebnisse wurden späterhin an Keimpflanzen von

1) C. O. MÜLLER, Landw. Versuchst., Bd. XXXIII, p. 311 (1886). — 2) ERLENMEYER jun. u. KUNLIN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 2438 (1902). — 3) B. HANSTEEN, Ber. bot. Ges., Bd. XIV, p. 362 (1896); Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXIII, p. 417 (1899).

Faba und Ricinus erhalten, wo sich auch Glutamin als verwendbar erwies. Leider gestattet es die angewendete qualitative Untersuchungsmethode nicht, weitergehende Schlüsse aus den negativen Befunden sowohl wie aus der Angabe, daß dem Licht kein direkter Einfluß bei der Eiweißsynthese zuzuschreiben sei, abzuleiten. Jedenfalls kann ich es nicht als bewiesen erachten, wenn HANSTEEN Leucin, Alanin und Kreatin als ungeeignetes Material für die Eiweißsynthese ansieht, zumal wenigstens Schimmelpilze alle diese Stoffe gut verarbeiten, und SCHULZE[1]) überdies für Leucin (und Tyrosin) die Aufnahme durch Phanerogamen beobachtet hat. NAKAMURA[2]) fand, daß Asparagin die Eiweißbildung von etiolierten Hordeumpflänzchen mehr befördert als Darreichung von bernsteinsaurem Ammoniak. Die Aufnahme von Asparagin durch abgeschnittene Laubblätter bei Lichtzutritt hat SAPOSCHNIKOFF[3]) sichergestellt, und auch die Proteinvermehrung bestimmt. Hier, wie bei der Eiweißsynthese unter Nitratdarreichung, wird augenscheinlich sehr rasch Eiweiß formiert, so daß sich beim natürlichen Prozeß eine geringere Menge Kohlenhydrat nachweisen läßt, als der aufgenommenen CO_2-Menge entspricht. Offenbar ist bereits ein Teil des gebildeten Zuckers in der Eiweißsynthese und anderen Vorgängen verbraucht worden. Doch möchte ich deshalb nicht mit SAPOSCHNIKOFF das Eiweiß als primäres Assimilationsprodukt ansehen. Vermehrter CO_2-Gehalt der Luft steigert nach den Erfahrungen von SAPOSCHNIKOFF den Effekt der Eiweißsynthese nicht. Bei schwacher Beleuchtung kann Eiweißzunahme erfolgen ohne gleichzeitige Kohlenhydratvermehrung, ja es kann sich die Kohlenhydratmenge sogar verringern. Bei Verdunklung „wandert" das Eiweiß aus den im Zusammenhange mit der Pflanze stehenden Blättern, ebenso wie die Kohlenhydrate aus, was schon A. MEYER bewiesen hatte. Versuche von PALLADIN[4]), in welchen etiolierten Keimblättern von Vicia Faba Zuckerlösung dargereicht wurde, zeigten, daß die Eiweißsynthese durch stärker brechbare Lichtstrahlen begünstigt wird; hier dienten die Spaltungsprodukte der Reserveproteide als Bildungsmaterial. Im übrigen ist die Frage, ob das Licht einen Einfluß auf die Eiweißsynthese bei Darreichung von Aminosäuren und Zucker haben kann, noch einer weiteren Bearbeitung bedürftig. Zum Beweise der Eiweißsynthese in den natürlich vegetierenden Laubblättern können schließlich auch eigene Erfahrungen[5]) herangezogen werden, welche zeigten, daß der Prozentgehalt an Gesamtstickstoff in assimilierenden Blättern, bei denen man einseitig die Abfuhr der gebildeten Stoffe durch Durchtrennung der Leitbündelstränge unmöglich gemacht hat, trotz bedeutend erhöhtem Gehalte an Kohlenhydraten ziemlich unverändert bleibt. Bezüglich des Sitzes der Eiweißsynthese ist die von SCHIMPER zuerst ausgesprochene Ansicht, daß die Proteinbildung vorzüglich in den Mesophyllzellen stattfinde, immer wahrscheinlicher geworden. Die abweichende Anschauung von A. FISCHER[6]), wonach die Geleitzellen der

1) E. SCHULZE, Landw. Versuchst., Bd. LVI, p. 97 (1901); Bd. LVII, p. 293 (1902). Vgl. auch SCHULZE u. KISSER, Landw. Versuchst., Bd. XXXVI, p. 1 (1889). — 2) T. NAKAMURA, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. II, p. 465 (1897). — 3) W. SAPOSCHNIKOFF, Bot. Centr., Bd. LXIII, p. 246 (1895); Just Jahresber., 1895, Bd. I, p. 297. — 4) W. PALLADIN, Rev. gén. Bot., Tome XI, p. 81 (1899). — 5) F. CZAPEK, Sitz.-Ber. Wien. Akad. math.-naturw. Kl., Bd. CVI, 1. März 1897, p. 122. — 6) A. FISCHER, Sitz.-Ber. sächs. Gesellsch. d. Wiss. Leipzig, 1885, p. 276. Die große Menge von Eiweißstoffen, welche nach wiederholten Analysen (vgl. schon DAVY, Elem. d. Agrik.-Chem. [1814], p. 166; ZACHARIAS, Bot. Ztg., 1884, p. 65. G. KRAUS, Sitz.-Ber. Nat. Ges. Halle, 1884) im Siebröhreninhalte vorkommt, dürfte,

Siebröhren die Stätte der Eiweißbildung sein sollen, hat wenig Beifall gefunden, und ist in der Tat recht unwahrscheinlich. In neuerer Zeit ist wiederholt die Meinung geäußert worden, daß man direkt die Chloroplasten als Organe der Eiweißsynthese auffassen könne. Dazu neigte SCHIMPER, ferner CHRAPOWITZKY [1]), welcher darauf aufmerksam machte, daß bei der Eiweißbildung von ausgehungerten Pflanzen zunächst in den Chloroplasten Eiweißanreicherung nachzuweisen sei. Schon früher hat MONTEVERDE [2]) auf das Fehlen von Kalisalpeter im Mesophyll hingewiesen und ZACHARIAS [3]) gefunden, daß bei Orchisarten Eiweißstoffe besonders reichlich in den Chlorophyllkörnern und in den Leukoplasten der Epidermiszellen vorkommen. Doch alle diese Befunde vermögen die Annahme, daß gerade die Chloroplasten eine entscheidende Rolle bei der Eiweißsynthese spielen, nicht unwiderleglich zu beweisen, wenn hierfür auch manche beachtenswerte Momente sprechen. Eine Tätigkeit des Zellkernes bei der Eiweißsynthese anzunehmen, wie früher mehrfach versucht wurde [4]), ist viel weniger begründet.

Die Frage, inwieweit die Eiweißsynthese durch Darreichung verschieden hoher Dosen von Ammoniaksalzen, Nitrat, Aminosäuren gesteigert werden kann, bedarf noch exakter analytischer Untersuchungen. Die praktischen Versuche hierüber zeigen, daß man durch sehr starke Stickstoffdüngung eine namhafte Eiweißvermehrung erzeugen kann, doch dürfte nach AD. MAYER [5]) die Proteinbildung über eine gewisse naheliegende Grenze nicht gesteigert werden können, so daß in der Nähe dieses Grenzwertes die Stickstoffnahrung nur ungenügend ausgenützt wird. Ungewiß ist es, ob die Förderung der Chlorophyllbildung durch reichliche Stickstoffzufuhr [6]) mit einer Steigerung der Eiweißbildung zusammenhängt. Auch auf die Wichtigkeit der Phosphorsäurezufuhr hat MAYER [7]) aufmerksam gemacht. Salzlösungen (0,3—0,4 Proz. NaCl) entfalten nach HANSTEEN einen entschieden hemmenden Einfluß auf die Eiweißbildung aus Zucker und Asparagin bei Lemna. Weiter verfolgt wurde diese Erscheinung bisher nicht.

Vierzigstes Kapitel: Die Aufnahme von Stickstoffverbindungen durch die Wurzeln.

§ 1.

Allgemeine Bemerkungen. Resorption von Ammoniaksalzen.

Nach Widerlegung der Meinung, daß der freie Stickstoff der Luft durch die oberirdischen Teile der Pflanzen aufgenommen und ausge-

---

wie derzeit ziemlich allgemein nach dem Vorgange von SACHS angenommen wird (vgl. hierzu auch CZAPEK, Wien. Akad. Sitz.-Ber., 1897), mit Stofftransport irgendwie zusammenhängen. Nur BLASS, Ber. bot. Ges., 1890, p. 56; Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. XXII, p. 253 (1890) hat dies (wohl mit Unrecht) in Abrede stellen wollen.

1) W. CHRAPOWITZKY, Bot. Centr., Bd. XXXIX, p. 352 (1889); Just Jahresber., 1887, Bd. I, p. 164. Vgl. auch STRASBURGER, Leitungsbahnen, p. 918. — 2) MONTEVERDE, Just bot. Jahresber., 1882, Bd. I, p. 57. — 3) E. ZACHARIAS, Bot. Ztg., 1883, p. 209. — 4) Vgl. E. STRASBURGER, Zellbildung und Zellteilung, 3. Aufl., p. 371; HABERLANDT, Lage u. Funktion des Zellkerns (1887), p. 116 hat bereits mit Recht diese Ansicht für unerwiesen erklärt. — 5) AD. MAYER, Landw. Versuchst., Bd. LV, p. 453 (1901). — 6) Vgl. hierüber GILBERT, Chem. News, 1886; H. MÜLLER, Biedermanns Centr. Agrik.-Chem., Bd. XXIV, p. 454. — 7) A. MAYER, Landw. Versuchst., Bd. XLI, p. 433 (1892).

nützt werden könne, war man auf die Annahme hingewiesen, daß die Aufnahme von Stickstoffverbindungen durch die Wurzeln aus dem Substrate als die ausschließliche Art der Versorgung mit Stickstoff für die höheren Pflanzen zu betrachten sei. Es war, wie bekannt, das Verdienst von BOUSSINGAULT[1]. in einer langen Reihe von erschöpfenden und musterhaft kritischen Experimentaluntersuchungen gezeigt zu haben, daß die phanerogamen Gewächse den Luftstickstoff auszunützen nicht befähigt sind, und der Wert dieser Untersuchungen vermindert sich in keiner Weise dadurch, daß BOUSSINGAULT das lange bekannte auffällige Verhalten der Leguminosen, welches durch die Befähigung der Stickstoffbindung mittelst ihrer Wurzelknöllchen bedingt ist, hierbei nicht gewürdigt hat. Die Arbeiten HELLRIEGELS, denen sich besonders die bestätigenden schönen Versuche P. WAGNERS anreihen, demonstrierten in klarster Weise die Abhängigkeit des Gedeihens verschiedener phanerogamer Pflanzen von dem Reichtum des Bodens an Stickstoffverbindungen, von deren Aufnahme durch die Wurzeln somit die Eiweißsynthese in der Pflanze überhaupt in erster Linie bestimmt wird. Wünschenswert wäre es, diese Studien für die verschiedenen Formen der Wasserpflanzen zu erweitern, wodurch möglicherweise noch interessante biologische Tatsachen aufgedeckt werden könnten, und eine etwaige Teilnahme der submersen und schwimmenden Blätter an der Stickstoffgewinnung richtig eingeschätzt würde.

Vor den Arbeiten SAUSSURES[2]) herrschte über den Modus der Stickstoffbeschaffung der Pflanzen wenig Klarheit, und verschiedene Forscher hielten es für zulässig, an eine Aufnahme von Luftstickstoff durch alle grünen Teile zu denken. SAUSSURE lenkte bereits die Aufmerksamkeit auf die Möglichkeit, daß der Ammoniakgehalt der Atmosphäre, welcher dem Boden stets kleine Ammoniakmengen durch die Niederschläge mitteilt, mit der Stickstoffversorgung der Gewächse in Beziehung gebracht werden könne, eine Ansicht, die bekanntlich später von LIEBIG[3]) näher ausgeführt und energisch vertreten worden ist. Wir finden zu dieser Zeit auch bei DUMAS[4]) und SCHATTENMANN[5]) die Bedeutung von Ammonsalzen als Düngermaterial einer Würdigung unterzogen, während die hervorragende Wirkung und biologische Wichtigkeit der salpetersauren Salze erst etwas später durch BOUSSINGAULT gebührende Beachtung fand.

Die Synthese von Eiweißstoffen aus dem aufgenommenen Material findet partiell wahrscheinlich bereits schon in den Wurzeln statt, wenn auch aus den im vorigen Kapitel dargelegten Tatsachen der Schluß gestattet ist, daß weitaus die größte Menge der aufgenommenen Stickstoffverbindungen erst in den Assimilationsorganen zu Proteinsubstanzen verarbeitet wird, wo die überaus reichliche Gegenwart von Zucker und wohl auch die wirksamen Faktoren von Wärme, Licht, Sauerstoffzutritt in günstigster Weise ihre Wirkung entfalten können. Von dem unglücklichen Versuche MULDERS[6]), welcher eine Proteinsynthese in den Wurzelenden aus Huminstoffen als wichtigsten Vorgang der Eiweißbildung in

1) J. B. BOUSSINGAULT, Agronomie etc., Tome I, p. 1—136; Tome II, p. 307. Die Landwirtschaft, deutsche Übersetzung, Bd. IV, p. 267. — 2) SAUSSURE, Recherch. chim. sur la végét. (1804), p. 206. — 3) J. v. LIEBIG, Die Chemie und ihre Anwendung etc. (1843), p. 303. — 4) DUMAS, Ann. chim. phys. (3), Tome IV. p. 116 (1842). — 5) SCHATTENMANN, Ann. chim. phys. (3), Tome XI, p. 236 (1844) — 6) MULDER, Physiolog. Chemie (1844), p. 765.

der Pflanze annahm, darf man heute absehen. In neuerer Zeit hat MÜLLER-THURGAU [1]) interessante Beobachtungen gesammelt, welche auf eine Eiweißbildung in den Wurzeln selbst bezogen werden können. Von dem Wurzelsystem verschiedener Pflanzen entfernte der genannte Forscher alle Seitenwurzeln, bis auf vier, von denen er je zwei in eine stickstofffreie und in eine vollständige Nährlösung tauchen ließ; nach Verlauf einiger Zeit waren an den beiden, aus den belassenen Seitenwurzeln entwickelten Wurzelsystemen sehr erhebliche Differenzen in der Entwicklung zugunsten der mit N versorgten Wurzeln sichtbar. Allerdings spielen bei derartigen Versuchen Wachstumsreize und Korrelationen eine so außerordentlich große Rolle, daß der Ernährungserfolg und die Möglichkeit einer lokalen Eiweißsynthese nicht als allein wirksamer Faktor bei diesen Resultaten angesehen werden kann. Übrigens wissen wir aus verschiedenen Beobachtungen [PETERMANN [2]), KOSINSKI [3])], daß Stickstoffhunger Überverlängerung der Wurzeln, besonders bei Zuckerdarreichung, erzeugt, während Stickstoffernährung das Wachstum der Wurzeln relativ herabsetzt und das Stengelwachstum begünstigt. GODLEWSKI [4]) fand in Bestätigung dieser Angaben, daß von der Gesamttrockensubstanz der Pflanze das Wurzelgewicht die höchsten Werte in stickstofffreien zuckerhaltigen Nährlösungen erreicht.

Vielleicht läßt die Konkurrenz der nitratbildenden Bakterien im fruchtbaren Ackerboden es kaum zu, daß die Kulturgewächse erheblichere Mengen von Ammoniaksalzen aufnehmen können. In unbebauten Böden fand A. BAUMANN [5]) nur unbestimmbare Spuren von Nitraten und wenige Milligramm NH_3-Stickstoff pro Kilogramm Boden. Ob man daraus auf Prävalenz der Aufnahme von NH_3-Stickstoff gegenüber Nitratstickstoff bei den auf solchen Böden gedeihenden Pflanzen schließen darf, ist mir zweifelhaft. Die Konkurrenzfrage zwischen Nitrat und Ammoniak in der N-Versorgung der Phanerogamen auf verschiedenartigem Bodensubstrat ist noch zu wenig untersucht. Über der Erkenntnis der natürlichen Wichtigkeit und der hohen Eignung der salpetersauren Salze für die Ernährung der Kulturpflanzen hat man es längere Zeit hindurch zu wenig gewürdigt, daß Ammonsalze unter verschiedenen Bedingungen mindestens ebenso geeignete Nährstoffe für Phanerogamen darstellen können. Die älteren Versuche von SCHATTENMANN und KUHLMANN [6]), welche die günstigste Menge von Ammonsalz in Düngungsversuchen zu bestimmen trachteten, hatten den Faktor der Nitrifikation noch nicht berücksichtigt, was auch bei der verschiedenen Deutung der Erfolge von Nitratdarreichung und Ammoniakdarreichung in den Arbeiten von SALM-HORSTMAR, BOUSSINGAULT, VILLE ins Gewicht fällt. In den Ruf, schlechtere Stickstoffquellen zu sein, als die salpetersauren Salze, kamen die Ammoniaksalze späterhin besonders durch die Erfahrungen von KNOP [7]) und anderen Forschern bei Wasserkulturen, und auch BIRNER und LUCANUS [8]) sahen nicht immer den gleichen guten Erfolg bei Ammondarreichung. Daß aber Ammonsalze allein selbst bei Wasserkulturen gute Resultate er-

1) MÜLLER-THURGAU, Biedermanns Centr., Agrik.-Chem., 1880, p. 42; Annal. d. Önolog., Bd. VIII, p. 239 (1880); Bd. XXV (1896), p. 595. — 2) A. PETERMANN, Just bot. Jahresber., 1890; Bd. I, p. 55. — 3) KOSINSKI, zit. bei GODLEWSKI, Anm. 4. — 4) E. GODLEWSKI, Zur Kenntnis d. Eiweißbildg. in den Pflanzen, Krakau 1903, p. 347 ff. — 5) A. BAUMANN, Landw. Versuchst., Bd. XXXIII, p. 247 (1887). Hier die einschlägige Literatur. — 6) KUHLMANN, Compt. rend., Tome XVII, p. 1118; Ann. chim. phys. (3), Tome XX, p. 223 (1847). — 7) W. KNOP, Landw. Versuchst., Bd. II, p. 75 (1860). — 8) BIRNER u. LUCANUS, Versuchst., 1866, p. 148.

geben, haben schon KÜHN und HAMPE [1]) gezeigt. In neuerer Zeit ist wiederholt über Ernährungsversuche berichtet worden, in denen Ammonsalze unter Eliminierung der Nitrifikationsmikroben dargereicht wurden. Nach PITSCH und VAN LOCKEREN-CAMPAGNE [2]) vermögen verschiedene Kulturgewächse in der Tat in sterilisiertem Boden mit Ammoniaksalzen gut zu gedeihen; desgleichen sah MÜNTZ [3]) bei Bohne, Mais und Hanf in sterilisiertem Boden unter Darreichung von Ammoniumsulfat gute Entwicklung, und auch GRIFFITHS [4]) berichtete über ähnliche Erfahrungen. Doch soll nach PITSCH [5]) der Ernteertrag bei Ammondüngung trotz normaler Entwicklung der Pflanzen ein geringerer sein, als bei Nitratdarreichung; PICHARD [6]) fand ebenfalls eine solche Überlegenheit der Nitratdarreichung. Möglich ist es, daß die begünstigende Wirkung von Nitrat oder Ammonsalz in verschiedenem Lebensalter nicht gleich ist, und es ist in dieser Richtung auf die Angabe von HEIDEN [7]) hinzuweisen, daß Roggen und Lupine in jugendlichem Alter durch Ammoniaksalze leicht geschädigt werden, sowie auf die Ergebnisse KELLNERS [8]), wonach Sumpfreis in der ersten Entwicklung umgekehrt von Ammoniak sehr begünstigt, von Nitrat sehr gehemmt wird, während später die Nitratdarreichung diese Wirkung nicht besitzt. Nach NAGAOKA [9]) scheinen Nitrate bei Sumpfreis überhaupt nicht so gut zu wirken wie Ammoniaksalze, was sehr verschiedene Ursachen haben kann.

Daß man in Ammoniakkulturen nicht alles in der Pflanze nachweisbare Ammoniak als aufgenommenes NH_4 ansehen darf, ist selbstverständlich, da viele Spaltungsprozesse sekundär NH_3 liefern können und im Stoffwechsel tatsächlich auch fortwährend liefern.

In methodischer Hinsicht, in Bezug auf Ammoniakbestimmung im Substrate, Wasser und Boden sei auf die einschlägigen Arbeiten von BOUSSINGAULT [10]) und BERTHELOT [11]) verwiesen, wo die zu beachtenden Einzelheiten näher dargelegt sind.

§ 2.

Die Aufnahme salpetersaurer Salze durch die Wurzeln und der Gehalt der Pflanzen an Nitraten.

BOUSSINGAULT [12]) hat zuerst bewiesen, daß Nitrate als alleinige Stickstoffnahrung zur Produktion namhafter Mengen von Pflanzensubstanz ausreichen, und hat auch bereits beobachtet, daß die Nitrate ebensogut oder noch besser wirken können, als Ammoniaksalze. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen VILLE [13]) und Fürst zu SALM-HORSTMAR [14]). Für die

1) G. KÜHN u. HAMPE, Versuchst., 1867, p. 157, 167. — 2) O. PITSCH u. VAN LOCKEREN-CAMPAGNE, Versuchst., Bd. XXXIV, p. 217 (1887). — 3) A. MÜNTZ, Compt. rend., Tome CIX, p. 646 (1889). — 4) A. B. GRIFFITHS, Chem. News, Vol. LXIV, p. 147 (1891); Chem. Centr., 1891, Bd. II, p. 820. — 5) O. PITSCH, Landw. Versuchst., Bd. XLII, p. 1 (1893). — 6) P. PICHARD, Compt. rend., Tome CXVII, p. 125 (1893). — 7) E. HEIDEN, Naturforsch.-Vers. Cassel, 1878, p. 256. — 8) O. KELLNER, Landw. Versuchst., Bd. XXX, p. 18 (1884). Vgl. auch HARZ, Bot. Centr., Bd. XXIX, p. 223 (1887). — 9) M. NAGAOKA, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. VI, p. 285 (1904). — 10) BOUSSINGAULT, Agronomie etc., Bd. II, p. 150; Bd. III, p. 206. — 11) BERTHELOT u. ANDRÉ, Ann. chim. phys. (6), Tome XI (1887). — 12) BOUSSINGAULT, Agron., Tome I, p. 69, 136 (1860). — 13) G. VILLE, Recherch. expér. sur la végétation (1857). — 14) SALM-HORSTMAR, Versuche und Resultate über die Nahr. d. Pfl. (1856), p. 26. Vgl. auch die Darstellung bei J. SACHS, Experimentalphysiologie (1865), p. 137.

bis zum heutigen Tage außerordentlich bedeutungsvolle landwirtschaftliche Anwendung der Düngung mit Natronsalpeter[1]) war die Entdeckung der Salpeterlager in der peruanischen Provinz Tarapaka entscheidend. welche 1821 zuerst bekannt und seit 1831 in größerem Maßstabe ausgenützt worden waren; den peruanischen Ureinwohnern war trotz ihrer hochentwickelten Landwirtschaft und Düngungsstoffkenntnisse die Anwendung des Natronsalpeters unbekannt geblieben. BOUSSINGAULT[2]), dem wir die ersten eingehenden Nachrichten über die südamerikanischen Salpeterlager verdanken, berichtete, daß bei Mazulipatam die Erde so salpeterreich ist und die Pflanzen (Tabak) sich so sehr mit Nitrat beladen, daß die Blätter ganz weiß werden. Nach BAUMÉ kann das Stengelmark von Helianthus wirklich so reich an Salpeter werden. daß es, auf Kohle gelegt, lebhaft detoniert.

Über die Ursache der günstigen Wirkung von Nitraten als Stickstoffnahrung wurden allerdings früher irrige Ansichten geäußert. KUHLMANN[3]), welcher gleichfalls den guten Effekt der Salpeterdarreichung beobachtete, war der Meinung, daß das Nitrat im Boden vorerst in Ammoniaksalze übergeht, welche sodann von den Pflanzen aufgenommen werden. BOUSSINGAULT zeigte hingegen, daß Gegenwart von sich zersetzenden organischen Substanzen im Boden für die Wirkung der Nitrate unnötig sei; Sonnenrosen, in geglühtem Sande unter Salpeterdarreichung erzogen, hatten zu Ende des Versuches das 108-fache Gewicht der Samen in ihrer Trockensubstanz gebildet, während salpeterfreie Pflanzen nur die $4^1/_2$-fache Vermehrung der Trockensubstanz zeigten. Im Boden wurde die gesamte Nitratmenge, welche die Pflanze von dem dargebotenen Material nicht aufgenommen hatte, mit geringem Verluste wiedergefunden. Helianthus schien für jedes Äquivalent assimilierten Stickstoffes ein Äquivalent Kali mitaufgenommen zu haben. BOUSSINGAULT hielt es demnach für wahrscheinlich, daß das Nitrat als solches von der Pflanze direkt aufgenommen wird. Die günstige Wirkung war übrigens schon vom Beginne der Vegetation an sehr deutlich ausgeprägt. Auch für Lepidium konstatierte BOUSSINGAULT ähnliche, überaus günstige Ernährungserfolge, und er meint von den Nitraten: „ils concourent comme l'ammoniaque, mieux-même que l'ammoniaque à la production végétale.“ Neue Anregung zur Erforschung der Nitratwirkungen gab die Ausbildung der Wasserkulturmethode, welche in der Folge STOHMANN[4]) sowie RAUTENBERG und KÜHN[5]) hierzu benutzten; auch FITTBOGEN[6]) verdanken wir analytische Studien hierüber. Zuletzt hat HELLRIEGEL[7]) mit zahlreichen Mitarbeitern sorgfältige Vegetationsversuche in Sandkulturen mit Calciumnitratdüngung angestellt, woraus sich die Wirkungen der steigenden Nitratdarreichung auf die Entwicklung der Gerste mit voller Sicherheit ersehen lassen. Dabei ist es nicht ausgeschlossen, daß sich die Wirkung einer gewissen geringen Nitratgabe, wie die Versuche von WOLFF und KREUZHAGE[8]) darzutun scheinen,

1) Nach A. MAYER, Agrikulturchemie, 5. Aufl., Bd. I, p. 161 sollen in England Versuche mit Salpeterdüngung schon zur Zeit Karls I. angestellt worden sein. — 2) BOUSSINGAULT, Agronomie, Tome II, p. 328. Angaben über frühere landwirtschaftliche Versuche mit Salpeterdüngung bei MULDER, Chemie d. Ackerkrume, Bd. III, p. 107 (1863). — 3) F. KUHLMANN, Ann. chim. phys. (3), Tome XX, p. 223 (1847). — 4) STOHMANN, Hennebergs Journ. f. Landw., 1864, p. 65. — 5) RAUTENBERG u. G. KÜHN, ibid., p. 107. — 6) J. FITTBOGEN, Landw. Jahrb., 1874, p. 146. — 7) H. HELLRIEGEL, WILFARTH, WIMMER, PETERS, FRANKE, Zeitschr. Rübenzuckerindustrie, 1897, p. 141. — 8) E. WOLFF u. C. KREUZHAGE, Landw. Jahrb., Bd. XVI, p. 659 (1887).

bei der einen Pflanzenspecies als relativ geringfügig darstellt, während dieselbe Gabe bei einer anderen Pflanzenart bereits bedeutend hervortritt. Wenig bemerkenswerte Momente vermag ich in den Mitteilungen von DEMOUSSY[1]) zu finden, welche sich mit der Speicherung des Nitrates aus verdünnten Lösungen durch die Wurzeln beschäftigen, eine Erscheinung, welche wohl ähnlich wie andere Speicherungsvorgänge nach dem Prinzipe der Verteilung eines gelösten Stoffes auf zwei Lösungsmittel aufzufassen ist.

Im Boden ist den Pflanzen eine sehr verdünnte Nitratlösung geboten, meist nur wenige Milliontel oder Bruchteile von Milliontel Prozenten der Bodenfeuchtigkeit, so daß man die Lösung als vollständig elektrolytisch dissoziiert ansehen kann, und ausschließlich NO_3-Ionen als Stickstoffnahrung resorbiert werden. Die absolute Menge, welche zur Resorption kommt, ist trotzdem nicht gering, und PAGENSTECHER und MÜLLER[2]) haben berechnet, daß die zu Bern gefaßten Brunnen der Aar pro Jahr über 6000 Pfund Nitrate zuführen. Der Ackerboden hält Nitrate lange nicht so fest wie Ammoniak, und es kann daher sehr viel Nitrat durch Auslaugen des Bodens verloren gehen. Die geringe Menge Salpetersäure, welche aus der Atmosphäre stammt und durch die Niederschläge den Pflanzen zugeführt werden kann, spielt keine biologische Rolle.

Das mitunter sehr reichliche Vorkommen von Kalisalpeter in Pflanzen wird schon von älteren Autoren [BRACONNOT[3])] erwähnt, und auch die weite Verbreitung des Salpetervorkommens bei Phanerogamen findet sich z. B. bei DECANDOLLE[4]) erläutert. In neuerer Zeit hat MOLISCH[5]) unter Zuhilfenahme der Diphenylamin-Schwefelsäurereaktion und der Brucin-H_2SO_4-Probe die Verbreitung der Nitrate und ihre Verteilungsgesetze studiert. Die Fehlerquellen, welche bei der Diphenylaminreaktion durch Gegenwart anderer oxydierbarer Stoffe beachtet werden müssen, finden sich ausführlich bei SCHIMPER[6]) berücksichtigt, welcher zeigte, daß man das von MOLISCH beobachtete Ausbleiben der Diphenylaminreaktion in verholzten Zweigen nicht dahin deuten darf, daß daselbst kein Nitrat vorhanden ist, weil verholzte Zellwände die Reaktion hindern. Deshalb ist auch die von MOLISCH geäußerte Ansicht, daß die Holzgewächse wegen ihrer tiefergehenden Wurzeln nur Ammonsalze und keine Nitrate aufnehmen dürften, gegenstandslos geworden. Sehr viel Nitrat ist nach den Befunden von MOLISCH in den Chenopodiaceen, Amarantaceen, Urticaceen etc., welche KNO_3-reiche Lokalitäten bewohnen, stets zugegen. Nach BONTIN[7]) enthält Amarantus ruber 16 Proz., A. atropurpureus bis 22,77 Proz. der Trockensubstanz an KNO_3. Übrigens fehlen Nitrate auch Farnen, Moosen und Hutpilzen nicht. Sehr eingehende Angaben über Vorkommen von Nitrat hat SERNO[8]) geliefert, und auch BERTHELOTS[9]) quantitativ analytische Untersuchungen haben

---

1) DEMOUSSY, Compt. rend., Tome CXVIII, p. 79 (1894); Tome CXIX, p. 868 (1895). — 2) PAGENSTECHER u. MÜLLER, zit. bei KNOP, Kreislauf der Stoffe, Bd. I, p. 109. — 3) H. BRACONNOT, Ann. chim., phys. (2), Tome XXXV, p. 260 (1827). — 4) CANDOLLE, Physiologie, Bd. I, p. 383. — 5) H. MOLISCH, Ber. bot. Ges., Bd. I, p. 150 (1883); Sitz.-Ber. Wien. Akad. 1887, Bd. XCV, p. 121. Über die Diphenylaminprobe vgl. auch A. WAGNER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XX, p. 329. — 6) A. F. W. SCHIMPER, Flora, 1890, p. 217. — 7) A. BONTIN, Compt. rend., Tome LXXVI, p. 413 (1873); Tome LXXVIII, p. 261 (1874). Vgl. auch BROSSET, ibid., Bd. LXXIX, p. 1274. — 8) SERNO, Landw. Jahrb., Bd. XVIII, p. 877 (1890). — 9) BERTHELOT, Compt. rend., Tome XCVIII, p. 1506; Tome XCIX (1884).

zum allgemeinen Vorkommen der Nitrate Belege geliefert, denen folgende Zahlen (auf 1000 Teile Trockensubstanz bezogen) entnommen seien:

Hylocomium triquetrum	0,055	Prunus domestica, junge Sprosse	0,12
Scirpus lacustris	0,049	Solanum tuberosum	15,4
Triticum sativum	27,8	Bryonia dioica	33,3
Avena sativa	9,5	Brassica	2,8
Papaver Rhoeas	31,6	Trifolium pratense	Spuren

Die Zahlen für dieselbe Pflanze schwankten aber in Untersuchungen von derselben Lokalität zu verschiedenen Zeiten in manchen Fällen bedeutend. Die Zuckerrübe enthält nach BARRAL[1]) bis 13,9 Proz. der Trockensubstanz an KNO_3 (englische Mammuthrübe). NEDOKUTSCHAEFF[2]) machte die Wahrnehmung, daß Keimlinge von typischen Salpeterpflanzen, wie Helianthus, Cucurbita, in Wasserkultur ihre maximale Speicherung an Nitrat-N nur bei Darreichung von KNO_3 aufweisen. Voraussichtlich werden aber noch andere Ernährungseinflüsse die Nitratspeicherung beherrschen. Erwähnt sei, daß ZACHARIAS[3]) angibt, Salpetersäure sei in den Siebröhren von Cucurbita nachweisbar.

/ Salpetersäure wird, so viel derzeit bekannt, im Organismus der höheren Pflanzen unter keinen Umständen gebildet. Angaben über Entstehung von Nitraten in Pflanzen tauchten seit LIEBIG[4]) in der Literatur immer wieder auf. So hatten BERTHELOT und ANDRÉ[5]) Nitratbildung bei Phanerogamen angenommen, ebenso KREUSLER[6]) und später BELZUNG[7]); doch sind die von diesen Autoren beigebrachten Wahrscheinlichkeitsgründe durchaus nicht überzeugend gewesen, und einige Autoren haben denn auch später ihre Meinung in dieser Hinsicht geändert[8]). Gründe gegen die Nitratentstehung bei höheren Pflanzen und Widerlegung der oben erwähnten Arbeiten haben in neuerer Zeit besonders MOLISCH, FRANK[9]) und SCHULZE[10]) beigebracht.

Die quantitative Verteilung der Nitrate im Pflanzenorganismus hängt von vielen Faktoren ab, unter welchen der lokale Verbrauch zur Eiweißsynthese einer der wichtigsten ist, und man darf mit verschieden großer Wahrscheinlichkeit aus dem konstanten Vorkommen minder großer Nitratmengen in gewissen Organen oder Teilen von solchen auf eine raschere Verarbeitung der Nitrate daselbst schließen. Daß in den Wurzeln selbst Nitrate zur Eiweißsynthese verbraucht werden, scheint aus den Erfahrungen von ISHIZUKA[11]) hervorzugehen, welche wenigstens für manche Objekte beim Aufbewahren durch mehrere Wochen Verschwinden von Nitraten und Eiweißneubildung in erheblichem Maße zeigten; doch war die Eiweißneubildung viel reichlicher, als dem verschwundenen Nitrat entsprach. In den Laubblättern wurde schon von

1) J. A. BARRAL, Compt. rend., Tome LXXXVII, p. 1084 (1878). — 2) N. NEDOKUTSCHAEFF, Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 431 (1903). — 3) E. ZACHARIAS, Bot. Ztg., 1884, p. 65. — 4) LIEBIG, Chemie und ihre Anwend. etc. (1842), p. 75. Später drückte sich LIEBIG vorsichtiger aus. — 5) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome XCIX, p. 355, 403, 428, 683; Tome CX, p. 109 (1884). — 6) U. KREUSLER, Landw. Jahrb., 1886, p. 309. — 7) E. BELZUNG, Journ. de Bot., 1893, p. 87; Ann. sc. nat. (7), Tome XV, p. 249 (1892). — 8) Vgl. KREUSLER, Ber. chem. Ges., Bd. XX, p. 999 (1887); SCHULZE, ibid., p. 1500. — 9) A. B. FRANK, Ber. bot. Ges., Bd. V, p. 472 (1887). — 10) E. SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 82 (1896). — 11) T. ISHIZUKA, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. II, p. 471 (1896).

SOROKIN [1]), SCHLOESING [2]). SUTTER-ALWENS [3]) ein relativ geringer Gehalt an Nitrat gefunden, und ganz ähnliches von FRÜHLING [4]) konstatiert. Meistens nimmt in krautartigen Stengeln die Nitratmenge nach oben hin allmählich ab [MOLISCH, MONTEVERDE [5])], in den Blättern enthält die Stielbasis am reichlichsten Nitrate, im Blattparenchym pflegen sich nur Spuren zu finden; in den Blüten wurde nur bei sehr reichlichem Salpetergehalt der Pflanze Nitrat gefunden. Natürlich ist bei Anstellung solcher Untersuchungen unter alleiniger Verwendung der mikrochemischen Diphenylaminprobe große Vorsicht geboten, und es hält schwer, aus den von FRANK [6]) gemachten Befunden, daß die Diphenylaminreaktion in den Wurzelspitzen fehlt, und in der Haarregion der Wurzeln, sowie von da aufwärts in den Epidermis- und Rindenzellen stark zu erzielen ist, einen direkten Schluß zu ziehen. Für den negativen Ausfall der Diphenylaminprobe in verholzten Zweigen hat SCHIMPER ein interessantes Gegenstück in der Tatsache aufgefunden, daß künstlich mit Salpeterlösung injizierte Holzstückchen die Reaktion ebenfalls nicht geben. Derartige Bedenken gestatten es nicht, den von FRANK gezogenen Schluß, daß bei salpeterarmen Pflanzen die Nitrate bereits in der Wurzel assimiliert werden und gar nicht in die Blätter gelangen, als bewiesen anzusehen. SCHIMPER [7]) verdankt man eine Reihe interessanter Tatsachen, welche sich zu gunsten der Meinung, daß sich eine besonders lebhafte Nitratzersetzung in belichteten Laubblättern entfalte, verwenden lassen. Auch an abgeschnittenen, im Wasser stehenden Blättern, welche im Mesophyll bis in die kleinsten Nerven hinein ursprünglich starke Nitratreaktion gaben, ließ sich nach Verlauf mehrerer Tage feststellen, daß fast das gesamte Nitrat verschwunden war. Der Grad der Besonnung war von sehr merklichem Einflusse auf das Verschwinden von Nitraten in Pelargoniumblättern (Topfexemplare); in den weißen Stellen panachierter Blätter sowohl, wie in den fast chlorophyllfreien Tradescantialuftwurzeln blieb die Nitratreaktion auch nach mehrtägiger Einwirkung intensiven Sonnenlichtes ohne merkliche Veränderung. Übrigens sind nach SCHIMPER Schattenblätter auch stets nitratreicher als Sonnenblätter. Wendet man Calciumnitrat als Nährstoff an, so kann man den Prozeß der Nitratverarbeitung sehr schön, wie SCHIMPER zeigte, durch die Ablagerung des oxalsauren Kalkes, welche durch die geringere Verarbeitung des Kalkes bedingt ist, kontrollieren. In methodischer Hinsicht sei, den quantitativen Nachweis von Salpetersäure in Pflanzen betreffend, bemerkt, daß die (bei Wasseruntersuchungen sonst verwendbare) Indigotinmethode [BOUSSINGAULT [8])] nur höchst unsichere und schwankende Werte liefert. Die verläßlichste Bestimmungsmethode ist die von SCHLOESING [9]) zur Nitratbestimmung in Tabakblättern ausgearbeitete Methode der Reduktion zu NO durch Eisenchlorür in salzsaurer Lösung, deren eingehende Beschreibung sich

1) W. SOROKIN, Just Jahresber., 1875, p. 871. — 2) SCHLOESING, Ann. chim. phys. (3), Tome XL, p. 479. — 3) SUTTER-ALWENS, Ökonom. Fortschritte v. Zöller, Bd. I, p. 97 (1867). — 4) R. FRÜHLING, Landw. Versuchst., Bd. IX, p. 9, 157. Ferner HOSAEUS, Jahresber. Agrik.-Chem., 1865, p. 87; FRÜHLING u. GROUVEN, Versuchst., Bd. VIII, p. 471; SCHULTZE, ibid., Bd. IX, p. 444; WULFERT, ibid., Bd. XII, p. 164; EMMERLING, ibid., Bd. XXIV, p. 136; BERTHELOT u. ANDRÉ, l. c. — 5) MONTEVERDE, Just bot. Jahresber., 1883, Bd. I, p. 57. — 6) FRANK, Ber. bot. Ges., Bd. V, p. 472 (1887). — 7) A. F. W. SCHIMPER, Flora, 1890. — 8) BOUSSINGAULT, Agronomie etc., Tome II. Vgl. auch FRESENIUS, Quantit. Analyse, Bd. II, p. 157. — 9) SCHLOESING, Ann. chim. phys. (3), Tome XL, p. 479; Journ. prakt. Chem., Bd. LXII, p. 142.

in allen analytischen Handbüchern [1]) findet, und welche derzeit besonders in der durch WAGNER [2]) eingeführten Modifikation des Apparates beliebt ist. In der Wasseranalyse wird die sehr einfache und praktische Modifikation nach F. SCHULZE [3]) und TIEMANN angewendet. In neuerer Zeit haben sich einige „Ammoniakmethoden" durch ihre schnelle Ausführbarkeit und Sicherheit als vorteilhaft erwiesen; man reduziert in schwefelsaurer oder alkalischer Lösung mit Zink oder Eisenstaub. Hier ist die Methode von ULSCH [4]) zu nennen. Um die KJELDAHLsche Verbrennungsmethode auf Nitrate anwendbar zu machen, haben JODLBAUER [5]) und FÖRSTER [6]) einen Zusatz von Phenolschwefelsäure oder Benzoësäure oder Salicylsäure in konzentrierter Schwefelsäure gelöst zum Aufschließungsgemisch angegeben.

§ 3.

Resorption organischer Stickstoffverbindungen durch Phanerogamenwurzeln.

Daß die theoretische Möglichkeit verschiedene organische Stickstoffverbindungen durch das Wurzelsystem zur Aufnahme bringen zu lassen, und bei geeigneter Auswahl der dargereichten Verbindungen Eiweißsynthese auf Kosten dieser Stoffe zu veranlassen, realisierbar ist, wurde schon durch eine Reihe älterer Erfahrungen gezeigt. HAMPE [7]), sowie CAMERON [8]) hatten für Harnstoff die Möglichkeit einer Resorption und Verarbeitung durch die Wurzeln höherer Pflanzen gezeigt, KNOP und WOLF [9]) bewiesen, daß bei Gramineen in Wasserkultur Glykokoll, Tyrosin, Leucin zur Eiweißbildung unter solchen Verhältnissen Verwendung finden, während Nitrobenzoesäure, Pikrinsäure und Anthranilsäure indifferent waren, und Koffein, Ferro- und Ferricyankali, sowie Thiosinamin giftig wirkten. Mehr indifferent waren auch Morphin, Chinin, Cinchonin und Hippursäure. BENTE [10]) fand, daß Maiswurzeln Acetamid und Asparagin verarbeiten können; VILLE [11]) berichtete über die Möglichkeit einer Aufnahme und Verarbeitung von Alkylaminen. In allen diesen älteren Versuchen war jedoch die Ansiedlung und sekundäre Wirkung von Bakterien in der Nährlösung nicht berücksichtigt worden. Die Versuche von VOGEL [12]), nach denen Harnsäure und Guanin von den Wurzeln nicht aufgenommen werden sollen, hatten wohl wie die früher erwähnten Experimente unter der Mitwirkung von Bakterien zu leiden. BAESSLER [13]) suchte diese Fehlerquelle, anscheinend mit Glück, dadurch zu umgehen, daß er die Maispflanzen, mit denen er arbeitete, in stickstofffreier Nähr-

1) FRESENIUS, l. c., Bd. I, p. 522. Nachprüfungen: FRESENIUS, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. I, p. 39; R. FRÜHLING u. H. GROUVEN, Landw. Versuchst., Bd. IX, p. 14, 150; E. SCHULZE, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. VI, p. 384. — 2) P. WAGNER, Chem.-Ztg., 1884, p. 651; Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXIII, p. 559. Ferner vgl. FRESENIUS, l. c., Bd. II, p. 709; KÖNIG, Untersuchung landw. wicht. Stoffe, 2. Aufl., p. 138. — 3) Beschrieben von H. WULFERT, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. IX, p. 400. — 4) K. ULSCH, Chem. Centr., 1890, Bd. II, p. 926. — 5) M. JODLBAUER, Landw. Versuchst., Bd. XXXV, p. 447 (1888). — 6) O. FÖRSTER, Chemik.-Ztg., Bd. XIII, p. 229 (1889); Bd. XIV, p. 1673, 1690 (1890). — 7) HAMPE, Landw. Versuchst., Bd. VII, p. 308; Bd. VIII, p. 225; Bd. IX, p. 49. — 8) CAMERON, ibid., Bd. VIII, p. 235. — 9) W. KNOP u. W. WOLF, ibid., Bd. VII, p. 463 (1865); KNOP, Kreislauf d. Stoffe, p. 618. — 10) F. BENTE, Journ. f. Landw., 1874, p. 113. — 11) G. VILLE, Biedermanns Centr., Agrik.-Chem., Bd. VIII, p. 379 (1875). — 12) A. VOGEL, Abhandl. bayer. Akad., II. Kl., Bd. X, III. Abt. — Über Calciumcyanamid R. PEROTTI, Chem. Centr. 1905, Bd. I, p. 117. Kalkstickstoff: R. OTTO, ibid. 13) P. BAESSLER, Landw. Versuchst., Bd. XXXIII, p. 231 (1886).

lösung zog und sie nur für einige Stunden täglich in die Asparaginlösung einsetzte. Unter solchen Umständen konnte der Stickstoffgewinn und die Eiweißvermehrung auf Kosten des dargereichten Asparagins sehr deutlich festgestellt werden.

Große Sorgfalt auf Vermeidung von Bakterieninfektion ist in den ausgedehnten Untersuchungen von LUTZ[1]) über die Aufnahme von Alkylaminen und anderen Stickstoffverbindungen durch Cucurbita, Helianthus, Zea und andere Phanerogamen verwendet worden, so daß vollständig sichergestellt werden konnte, daß eine Reihe von Aminen: Methylamin, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Amylamin ohne Überführung in Ammoniak und ohne Eingreifen von Nitrifikationsmikroben aufgenommen und verarbeitet werden. Glykolamin, Betain, Tetramethyl- und Tetraäthylammonium, Allyl- und Benzylamin, sowie Pyridin wurden nicht verbraucht. Dasselbe gibt LUTZ von Leucin und Tyrosin an, wozu jedoch seine Versuche mir noch nicht ausreichend erscheinen; auch SCHULZE[2]) konnte diesbezüglich auf die geringe Beweiskraft der von LUTZ erhaltenen negativen Ergebnisse hindeuten.

Wenn die Aminosäuren auch, wie OVERTON[3]) fand, nur sehr langsam die Plasmahaut passieren, so ist doch offenbar selbst diese geringe Geschwindigkeit der Aufnahme ausreichend, um eine genügende Stickstoffversorgung zu gestatten.

Nach KAWAKITA[4]) ist Guanidin für Phanerogamen schädlich, Biuret wirkt etwas weniger giftig.

Wiederholt ist die Frage aufgeworfen worden, ob die Wurzeln der chlorophyllführenden Phanerogamen unter natürlichen Verhältnissen stickstoffhaltige organische Bodensubstanzen ausnützen. Daß sie dies indirekt, durch Vermittlung von Pilzen, welche an endotrophen Mykorrhizabildungen in den Wurzelzellen beteiligt sind, imstande sind, wird durch manche Erfahrungen nicht unwahrscheinlich gemacht, wie anderen Ortes (Bd. II, p. 127) ausgeführt worden ist; mehrere Forscher neigen zu der Ansicht, daß die Hyphen der Pilze innerhalb der Zellen der Wirtspflanze durch Zellenzyme angegriffen und verdaut werden können. SHIBATA[5]) fand proteolytisches Enzym in den Mykorrhiza führenden Zellen, und nimmt auch an, daß die Chitinmembran der Pilzhyphen zur Zellenzyme gelöst werden könne. Die direkte Aufnahme von stickstoffhaltigen Huminstoffen aus dem Boden durch Phanerogamenwurzeln ist durchaus problematisch. Doch ist, aus einigen Versuchen von MOLISCH[6]) zu schließen, eine oxydierende Wirkung der Wurzelausscheidungen auf Humusstoffen möglich, und auch NIKITINSKY[7]) verhält sich zur Annahme einer Assimilation organischer, stickstoffhaltiger Bodensubstanzen durch Phanerogamenwurzeln nicht ablehnend. Für Pilze und Bakterien kann man sich bestimmter äußern, nachdem REINITZER[8]) und NIKITINSKY gefunden haben, daß der Ammoniakstickstoff der Huminsäure von Penicillium assimiliert wird, und (letzterem Autor zufolge) auch verschiedene Bodenbakterien in Gegenwart einer geeigneten Kohlenstoffquelle sich mit Stickstoff aus Huminstoffen versorgen können.

1) LUTZ, Ann. sc. nat. (7), Tome VII, p. 1 (1899). — 2) E. SCHULZE, Landw. Versuchst., Bd. LVI, p. 97, 293 (1902). — 3) OVERTON, Vierteljahrschr. naturforsch. Gesellsch. Zürich, Bd. XLIV, p. 106 (1899). — 4) J. KAWAKITA, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. VI, p. 181 (1904). — 5) SHIBATA, Jahrb. wiss. Botan., Bd. XXXVI, p. 649 (1902). — 6) H. MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 1887, Bd. XCVI (I), p. 84. — 7) J. NIKITINSKY, Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. XXXVII, p. 365 (1902). — 8) F. REINITZER, Bot. Ztg., 1900, Bd. I, p. 58.

Kohlenstoff und Stickstoff zugleich können aber auch diese Organismen nach den übereinstimmenden Berichten der beiden genannten Autoren aus Huminstoffen nicht beziehen. Aus manchen aus der Praxis stammenden Beobachtungen, wie aus der angeblichen günstigen Wirkung des Durchwucherns von Hornspänen auf Wurzeln[1]), läßt sich ein exakter Schluß kaum ableiten. Die Assimilation der chemisch noch so spärlich erforschten Huminstoffe des Bodens ist derzeit überhaupt ein sehr wenig bekanntes Kapitel der Ernährungsphysiologie.

Von sonstigen Beobachtungen über Resorption differenter Stickstoffquellen seien genannt die Versuche von BENEDICENTI und DE TONI[2]) über Aufnahme von p-Amidobenzoesäure und eine Reihe von Arbeiten, die sich auf die Resorption von Alkaloiden durch Wurzeln beziehen. HECKEL[3]) bemühte sich, die Samenalkaloide von Cola, Datura, Strychnos, Physostigma sogar als Reservestoffe hinzustellen, eine Meinung, die nicht begründet ist, wiewohl verschiedene Pflanzenbasen relativ unschädlich für die eigene Pflanzenspecies und andere Species genannt werden müssen. So fand MARCACCI[4]), daß Atropin und Morphin für Erbsen- und Bohnenkeimlinge wenig schädlich sind, mehr das Strychnin, Veratrin, Cinchonin, Chinin. Cocain hemmt die Keimung der Kresse nach CHARPENTIER bei 0,3 Proz., doch tötet auch 5-proz. salzsaures Cocain die Pflänzchen noch nicht ab. Ähnliche Resultate erhielten auch DE TONI und MACH[5]) bezüglich der Einwirkung von Nikotin und Solanin auf Keimpflänzchen von Nicotiana.

Einundvierzigstes Kapitel: Die Resorption stickstoffhaltiger Substanzen durch die Blätter der insektenfangenden Pflanzen (Carnivoren).

Die Hauptbedeutung des Tierfanges bei den zu dieser Tätigkeit ausgerüsteten Pflanzen besteht, wie man wohl als festgestellt annehmen kann, in der Gewinnung stickstoffhaltiger Materialien, da es sich durchgängig um kräftig kohlensäureassimilierende Pflanzen handelt. Über den Nutzen der Fleischnahrung für die verschiedenen Formen der tierfangenden Phanerogamen [die biologischen Einrichtungen, die von DARWIN, GOEBEL und anderen Forschern in trefflicher Weise erläutert worden sind[6]), fallen nicht in den Kreis dieser Betrachtungen] bestanden wohl in älterer und neuerer Zeit[7]) hie und da Zweifel; doch dürfen wir

1) E. K. KLAUSEN, Just bot. Jahresber., 1888, Bd. I, p. 33. — 2) A. BENEDICENTI u. G. B. DE TONI, Giornale della Accad. med. Torino, 1901. — 3) E. HECKEL, Compt. rend., Tome CX, p. 88 (1890). — 4) A. MARCACCI, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, Ref. p. 306. — 5) DE TONI u. P. MACH, Sopra l'influenza esercitata dalla Nicotina e dalla solanina sulla germogliazione, Venezia 1893. (Atti Istit. Veneto di scienze (7), Vol. IV (1892/93). — 6) CH. DARWIN, Insektenfressende Pflanzen, 1876; CRAMER, Über die insektenfress. Pflanzen, Zürich 1877; GOEBEL, Pflanzenbiologische Schilderungen, 1891; DRUDE, Schenks Handb. d. Botanik, Bd. I. Allgemeine physiologische Betrachtungen über Insektivoren bei PFEFFER, Landw. Jahrb., 1877, p. 969. Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., Bd. I, p. 364 (1897). In den genannten Werken ist auch die Geschichte der Erforschung der in Rede stehenden Vorgänge dargelegt. — 7) DECANDOLLE, Archiv. des scienc. phys., Avril 1876. Ferner NORDTSTEDT, Just Jahresber., 1874, Bd. II, p. 786; E. ASCHMANN, Just Jahresber.,

wenigstens für eine Reihe von Formen es als erwiesen betrachten, daß die Ausübung des Tierfanges eine entschieden Vorteil bringende Funktion ist, welche allerdings nicht als unbedingt lebensnotwendig bezeichnet werden kann.

Daß Drosera rotundifolia besseres Wachstum und vermehrte Produktion von Körpersubstanz zeigt, wenn man die Pflanzen mit Blattläusen, gehacktem Fleisch etc. füttert, haben die Parallelversuche mit ungefütterten Pflanzen [F. DARWIN [1]), REES, KELLERMANN und RAUMER [2]), BÜSGEN [3])] übereinstimmend ergeben. Die Zahl der Blütenstände war größer, die Zahl der Samen und deren Gewicht mehr als verdoppelt, auch die Zahl der Blätter fand DARWIN vermehrt, ohne daß die Spreiten größere Flächenausdehnung erhielten. Nachteilige Folgen erwachsen aber für Drosera wie für andere untersuchte tierfangende Pflanzen aus dem Unterbleiben einer Fleischfütterung in keiner Weise.

Die naheliegende Annahme, daß die carnivoren Pflanzen sich die Eiweißstoffe ihrer Beute durch proteolytische Enzyme zugänglich machen, hat sich in der Tat für eine Reihe von Fällen bewahrheitet, ohne daß jedoch alle Vorkommnisse insektenfangender Pflanzen in dieser Richtung hinreichend erforscht und aufgeklärt genannt werden können.

Bei Droserablättern erhielten zuerst REES und WILL [4]) positive Resultate, indem es diesen Forschern gelang, eine lösende Wirkung auf Fibrinflocken durch das mit Salzsäure versetzte Glyzerinextrakt der Blätter sicherzustellen. CH. DARWIN [5]), welcher die lösende Wirkung des nativen Droserasekretes auf verschiedene Eiweißstoffe feststellte, machte darauf aufmerksam, daß das Sekret der Blatttentakeln nach erfolgter Berührung mit stickstoffhaltigen Substanzen nicht nur reichlicher wird, sondern auch saure Reaktion annimmt. Es ist noch nicht bekannt, welche Natur dieser Säure, die wahrscheinlich als Hilfsstoff für die Eiweißverdauung zu fungieren bestimmt ist, zukommt. Nach den von DARWIN zitierten Angaben von FRANKLAND sind freie Mineralsäuren in den Droserablättern nicht vorhanden, wohl aber Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure nachzuweisen. Die von WILL [6]) in GORUPS Laboratorium ausgeführte Untersuchung des Wasserextraktes aus Sonnentaublättern ergab gleichfalls Buttersäure und Propionsäure, dann auch Ameisensäure. STEIN [7]) gab an, daß man aus Drosera intermedia Zitronensäure erhalten könne. Bezüglich des proteolytischen Droseraenzyms selbst fehlen jedoch neuere Untersuchungen ganz, welche um so wünschenswerter erscheinen, als HOPPE-SEYLER und HERTER [8]) sich vergebens bemühten, das proteolytische Enzym der Droserablätter zu isolieren. Sehr zweifelhaft klingt die Angabe von WARGUNIN [9]), wonach die Wasserinfusion von Droserablättern Fibrin löst und diese Wirkung durch Kochen nicht einbüßt.

1877, p. 730; E. REGEL, Bot. Ztg., 1879, p. 645; DUCHARTRE, Bull. soc. bot., Tome XXV (1878). Die Ansichten der älteren Botaniker hierüber: vgl. MEYEN, Physiologie, Bd. III, p. 550; TREVIRANUS, Physiol. d. Gewächse (1835), Bd. I, p. 482, 501.

1) FR. DARWIN, Journ. Linn. soc., Vol. XVII, p. 17 (1878). — 2) M. REES, KELLERMANN u. v. RAUMER, Bot. Ztg., 1878, p. 209. — 3) M. BÜSGEN, Bot. Ztg., 1883, p. 569. — 4) REES u. WILL, Bot. Ztg., 1875, p. 713. — 5) CH. DARWIN, Insektenfressende Pflanzen, p. 76. — 6) WILL u. REES, Centr. Agrik.-Chem., Bd. X, p. 230. — 7) G. STEIN, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1603 (1879). Dort auch andere einschlägige Literaturangaben. — 8) HOPPE-SEYLER u. HERTER, Pflüg. Arch., Bd. XIV, p. 396. — 9) W. WARGUNIN, Just. bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 53.

Für die Dionaeablätter konstatierte DARWIN mit Sicherheit, daß das Drüsensekret, welches durch den Reiz der aufgelegten Eiweißpartikel produziert wird, Eiweiß, Fleisch und Gelatine auflöst; doch ist von dem proteolytischen Enzym selbst noch nichts bekannt geworden. Der Drüsensaft scheint hier noch stärker sauer zu reagieren als bei Drosera. Es soll nach DEIVAR [1]) reichlich Ameisensäure darin vorkommen. Nach DARWIN ist die verdauende Tätigkeit der Dionaeablätter nicht besonders energisch, wie aus der Tatsache hervorzugehen scheint, daß das Blatt über der Beute längere Zeit zusammengeklappt verharrt und den Prozeß nur wenigemal ausführen kann.

Etwas besser bekannt ist die Eiweißverdauung der Drosophyllumblätter, die DARWIN ebenfalls schon studierte. In GOEBELS Versuchen ging die Resorption von Fibrinflocken an warmen Tagen sehr intensiv vor sich. Das Sekret der Tentakel reagiert hier bereits an ungereizten Drüsen stark sauer; es soll sich nach DEWÈVRE [2]) nicht um Ameisensäure handeln. Wie GOEBEL fand, wird das proteolytische Enzym, welches von LAWSON TAIT [3]) als Droserin bezeichnet wurde, auch bei Drosophyllum erst auf den Reiz der Berührung mit dem eiweißhaltigen Körper hin produziert, und zwar von den kleinen Blattdrüsen, wogegen die langen reichlich Schleim absondernden Drüsen vor allem als Fangapparate dienen. Von der durch F. COHN [4]) zuerst näher studierten Aldrovandia vesiculosa fehlen bisher biochemische Untersuchungen.

Am besten bekannt ist der Verdauungsvorgang in den Kannen der Nepenthesarten. HOOKER [5]) fand zuerst, daß binnen 24 Stunden kleine Eiweißwürfelchen, und Fibrinflocken schon innerhalb 2—3 Stunden in dem Kannensekrete gelöst werden; er stellte fest, daß die Wirkung des Sekretes nach Abfüllen in Reagenzgläser viel schwächer ist. LAWSON TAIT konnte feststellen, daß die noch geschlossenen Kannen weder Säure noch Enzym in ihrer Inhaltsflüssigkeit führen, und daß sowohl das proteolytische Enzym als die Säure erst in den bereits geöffneten gereizten Kannen auftreten. Die Abhängigkeit der Säureproduktion von einer Reizung durch N-haltige Nahrung ergab sich auch in den Untersuchungen von GORUP-BESANEZ [6]). Während das neutrale Sekret ungereizter Kannen auf gequollenes Fibrin auch in längerer Zeit nicht einwirkte, verdaute das saure Sekret gereizter Kannen Fibrinflocken bei 40° schon in einer Stunde. Ein Zusatz von wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure beschleunigte die Proteolyse so energisch, daß das Fibrin schon in $^1/_4$ Stunde aufgelöst war; das Verdauungsgemisch gab dann keinen Niederschlag mit Ferrocyankali und Essigsäure, oder mit Mineralsäuren, wohl aber mit Sublimat, Tannin, Phosphorwolframsäure, und lieferte eine rosenrote Biuretreaktion. Günstige Wirkung äußerte auch Zusatz von Ameisensäure. VINES [7]) zeigte sodann, daß auch das Glyzerinextrakt aus den Kannen proteolytisch wirkt, wenngleich schwächer als das Sekret gereizter Kannen. Nach VINES erhält man durch Vorbehandlung des Materials mit Essigsäure ein stärker wirksames Glyzerinextrakt, woraus

1) DEIVAR. zit. von BALFOUR, Gard. Chronicle, 1875 (II), Vol. VIII, p. 67. Über Dionaea auch GARDINER, Proc. roy. Soc. London, Vol. XXVI, p. 180 (1884). — 2) A. DEWÈVRE, Ann. sc. nat. (8), Tome I, p. 19 (1895); A. MEYER u. DEWÈVRE, Bot. Centr., Bd. LX, p. 32 (1894). — 3) LAWSON TAIT, Nature, 1875, p. 251. — 4) F. COHN, Beitr. z. Biolog. d. Pflanz., Bd. I, Heft 3, p. 71 (1875). Auch DARWIN, l. c., p. 290. Über Byblis gigantea Lindl. A. G. HAMILTON, Bot. Centr. Bd. XCVI, p. 579 (1904). — 5) J. HOOKER, Nature, Vol. X, p. 366 (1874). — 6) GORUP BESANEZ u. WILL, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 673 (1876); Sitz.-Ber. phys. Soc. Erlangen, 1876, p. 152. — 7) VINES, Journ. Linn. soc., Vol. XV, p. 427 (1877); Journ. Anat. and Physiol., Vol. XI, p. 124 (1876).

VINES schloß, daß man ein „Pepsinogen“ im Kannengewebe annehmen könne.

Die in der Folge von DUBOIS[1]), TISCHUTKIN[2]), COUVREUR[3]) geäußerte Ansicht, daß die Proteolyse in den Nepentheskannen und bei den Blättern anderer tierfangender Pflanzen das Werk von Bakterien sei, welche sich in der Sekretflüssigkeit ansiedeln, entbehrt einer hinreichenden Kritik und wurde auch schon mehrfach, so besonders durch GOEBEL[4]) und VINES[5]) widerlegt. Der letztgenannte Forscher bewies, daß die Eiweißverdauung in den Nepentheskannen selbst bei Gegenwart antiseptischer Stoffe vor sich geht. Bei VINES finden sich auch die älteren Analysen der Flüssigkeit in den Nepentheskannen mitgeteilt. VOELCKER[6]) gab an, daß im Trockenrückstande des Sekretes 38,6 Proz. Apfel- und Zitronensäure, 50,42 Proz. KCl, 6,36 Proz. Na_2CO_3, ferner Ca (2,59) und Mg (2,59) gefunden wird. GOEBEL neigt zu der Ansicht, daß die sezernierte Säure auch bei Nepenthes Ameisensäure sei. Die proteolytische Wirksamkeit behält das Sekret nach VINES selbst in Gegenwart von konzentriertem Glyzerin oder 1 Proz. Blausäure bei. Das Glyzerinextrakt aus den Kannen (wozu relativ junge Blätter verwendet werden müssen) kann monatelang unveränderte Verdauungskraft zeigen. 1-proz. Natronlauge (1^h Behandlung), oder 5 Proz. Na_2CO_3 (3^h Behandlung) hob die Enzymwirkung auf. Am schnellsten verlief die Verdauung (binnen $^1/_2$ Stunde) in den Versuchen von VINES bei Anwendung von 0,25 Proz. HCl auf 0,05 g Fibrin; 0,125 Proz. HCl wirkte bereits etwas schwächer, ebenso 0,5 Proz. HCl. Das Enzym ließ sich durch Alkohol ohne Verlust seiner Wirksamkeit ausfällen. Temperaturen um 100^0 zerstörten seine Wirksamkeit binnen wenigen Minuten. VINES hat festgestellt, daß unter den Verdauungsprodukten Deuteroalbumose, Pepton und Aminosäuren (Leucin) vorkommen; auch gibt das Verdauungsgemisch die Tryptophanreaktion. Die Wirkung scheint demnach, soweit sich bis jetzt beurteilen läßt, eine tryptische zu sein. Filtration durch BERKEFELDT-Filter gelang, wie bei Pepsin und Ptyalin, nicht ohne Beeinträchtigung der Wirksamkeit.

Sehr wichtige Ergänzungen haben die Laboratoriumsversuche bei Nepenthes durch die Untersuchung der Verdauungstätigkeit der Kannen am natürlichen Standorte der Pflanzen in Java durch CLAUTRIAU[7]) erfahren. Der Kanneninhalt der wildwachsenden Pflanzen ist nach CLAUTRIAU farblos, schwach schleimig, und besitzt einen charakteristischen, an gewisse Honigarten erinnernden schwachen Geruch, welcher stärker wird, wenn Insekten in der Kanne gefangen worden sind; er reagiert bei ungereizten Kannen der Nepenthes melamphora stets neutral und ist geschmacklos. Reizt man die Kannen durch Schütteln oder Einbringen von Insekten (was auch bei noch geschlossenen Kannen gelingt), so nimmt der Kanneninhalt stark saure Lackmusreaktion an; CLAUTRIAU erreichte diesen Effekt auch durch Einführung kleiner Glaskapillaren oder anderer Fremdkörper in die noch geschlossenen Kannen. In die

---

1) R. DUBOIS, Compt. rend., Tome CXI, p. 315 (1890). — 2) N. TISCHUTKIN, Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 346 (1889); Bot. Centr., Bd. L, p. 304 (1892); Bd. LIII, p. 322 (1893). — 3) E. COUVREUR, Compt. rend., Tome CXXX, p. 848 (1900). — 4) GOEBEL, l. c., p. 186. — 5) S. H. VINES, Annals of Botany, Vol. XI, p. 563 (1897); Vol. XII, p. 545 (1898); Vol. XV, p. 563 (1901). — 6) A. VOELCKER, Journ. prakt. Chem., Bd. XLVIII, p. 245 (1849). — 7) G. CLAUTRIAU, Mémoir. cour. et autr. Mém. publ. par l'Acad. roy. Belgique, 1900. La Digestion dans les urnes de Nepenthes.

Kannen geratene Insekten werden durch die Flüssigkeit sehr rasch und vollkommen benetzt und sinken daher schnell unter. Auch CLAUTRIAU konnte durch genaue Versuche, in welchen Eiweiß unter aseptischen Kautelen in noch nicht geöffnete Kannen eingeführt wurde, zeigen, daß normale Verdauung ohne Mitwirkung von Bakterien stattfindet. In den Kannen der wildwachsenden Pflanzen verschwindet eingeführte Eiweißlösung so rasch, daß CLAUTRIAU nur ganz zweifelhafte Peptonreaktion sah, und Leucin oder Tyrosin nicht nachweisen konnte. Der Chemismus der Proteolyse ist daher eigentlich noch ungeklärt. Auch ist es noch unbekannt, wie sich verschiedene Eiweißspaltungsprodukte (Aminosäuren) hinsichtlich der Resorbierbarkeit in den Kannen verhalten.

Die Eiweißverdauung in den Kannen von Sarracenia ist bis auf die neueste Zeit nicht vollkommen sicher festgestellt worden, und es lag nur eine Angabe diesbezüglich von ZIPPERER[1]) vor. Erst vor kurzem hat W. GIES[2]) angegeben, daß ein Glyzerinextrakt aus den Kannen in Gegenwart von kleinen Mengen Salzsäure oder Oxalsäure auf Fibrin eine mäßige Verdauungswirkung ausübt. In neutraler Lösung war das Extrakt ohne Wirksamkeit. Die saure Lösung des Glyzerinextraktes war durch ein von GIES „Alkaverdin" genanntes Pigment scharlachrot gefärbt; macht man die Lösung alkalisch, so schlägt der Farbenton in Grün um; neutrale verdünnte Lösungen sind fast farblos und werden erst auf Säurezusatz rosa gefärbt.

Die Vorgänge in den Kannen von Cephalotus sind noch unbekannt. Nach GOEBEL hat das Sekret der Cephalotuskannen eine ausgesprochene fäulnishemmende Wirkung. Bei Pinguicula wurde der Verdauungsvorgang durch CH. DARWIN ausführlich untersucht. Bekanntlich werden hier die Blätter durch Auflegen von Insekten oder Fleischstückchen angeregt, ihre Ränder gegen die Mitte zu einzurollen. Dabei wird das schleimige Sekret der Blattdrüsen, welches bei ungereizten Blättern neutrale Reaktion zeigt, deutlich sauer. Die Eiweißresorption geschieht nach DARWIN und GOEBEL bei Anwendung verschiedener Materialien recht energisch. GOEBEL hat auch die Ansicht von TISCHUTKIN[3]), wonach Bakterien bei der Verdauung von Eiweißsubstanzen durch Pinguiculablätter beteiligt sind, widerlegt; es scheint das Sekret sogar antiseptische Eigenschaften zu besitzen. Nach GOEBEL ist die von Pinguiculablättern produzierte Enzymmenge nicht bedeutend.

Der Tierfang von Utricularia wurde von DARWIN und F. COHN untersucht. Die in den Blasen oft reichlich vorhandenen Tierchen (Crustaceen) (bemerkt sei die Mimikry der Blasen, welche in ihrer Form sehr an entomostrake Crustaceen erinnern) werden anscheinend nur festgehalten, bis sie spontan sterben, so daß die bei der Verwesung entstehenden Stoffe (eventuell auch die Entleerungen der lebenden Tiere) von den Blättern resorbiert werden. Von proteolytischen Enzymen ist hier bisher nichts bekannt. Die Tröpfchen, welche in den vierarmigen Haaren der Innenseite der Blasen schon von DARWIN beobachtet wurden, sind nach GOEBEL Fett, und entstammen vielleicht den Tierleichen. Nach SIMMS[4]) soll sogar Fischbrut in den Utriculariablasen gefangen werden können.

---

1) ZIPPERER, Dissert. Erlangen, 1885. — 2) W. S. GIES, Journ. New York Botan. Garden, Vol. IV, p. 38 (1903). — 3) TISCHUTKIN, Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 346 (1889). Auch MORREN, Bull. Acad. Roy. Belg. (2), Tome XXXIX, p. 870 (1875). — 4) G. E. SIMMS, Nature, Vol. XXX (1884). Eine gute Schilderung des Tierfanges von Utricularia gab M. BÜSGEN, Ber. bot. Ges., Bd. VI, p. LV (1888).

Von einer großen Reihe von Pflanzen ist Tierfang und Ausnützung der tierischen Stoffe mit mehr oder weniger gutem Grunde angenommen worden, ohne daß diese Fälle als zweifellos sichergestellt gelten können [1]). Auf diese Vorkommnisse kann hier nicht näher eingegangen werden; es sei nur hinsichtlich Lathraea hervorgehoben, daß die Untersuchungen von GOEBEL [2]) und HABERLANDT [3]) andere, besser begründete Ansichten über die Funktion der Höhlen und deren Drüsen (Hydathoden) in den Rhizomschuppen gegeben haben.

Erwähnt sei, daß auch Pilze als tierfangende Pflanzen angegeben worden sind. So berichtete ZOPF [4]) über einen Nematoden fangenden Schimmelpilz, und nach MAC MILLAN [5]) soll der nordamerikanische Polyporus applanatus zahlreiche kleine Insekten auf seiner Unterseite festhalten, ohne daß jedoch bisher genauere Beweise über die Ausnutzung dieses Tierfanges geliefert worden wären.

Zweiundvierzigstes Kapitel: **Der Eiweißstoffwechsel der Moose.**

Über die stickstoffhaltigen Verbindungen der Laub- und Lebermoose, sowie über die Gewinnung des Stickstoffes bei den Moosen liegt nur sehr dürftiges Material vor, aus dem sich kaum ein richtiges Bild der tatsächlichen Verhältnisse konstruieren läßt.

TREFFNER [6]) verdankt man eine größere Reihe von Analysen verschiedener Laubmoose, in denen auch das im Wasserextrakt vorhandene und in Natronlauge lösliche Eiweiß bestimmt wurde. Er fand bei

	lösl. in H_2O	in NaOH lösl.	in NaOH unlösl. Eiweiß
Polytrichum commune	0,994 Proz. Eiweiß	0,181 Proz.	3,79 Proz.
Sphagnum cuspidatum	1,42 „ „	0,55 „	4,12 „
Hylocomium splendens	2,19 „ „	0,46 „	4,39 „
Dicranum undulatum	1,14 „ „	0,78 „	4,37 „
Orthotrichum anomalum	2,98 „ „	1,81 „	3,54 „
Mnium affine	3,18 „ „	1,55 „	4,12 „
Funaria hygrometrica	2,26 „ „	2,03 „	3,42 „
Schistidium apocarpum	1,47 „ „	2,36 „	5,3 „
Ceratodon purpureus	4,5 „ „	4,04 „	4,41 „
Climacium dendroides	0,71 „ „	1,99 „	4,39 „

1) Vgl. z. B. BECCARI, Malesia, Bd. II, Heft 4, p. 213 (1886) für Melastomaceenblätter; GONZALEZ, Journ. d. Microsc., Tome XIV, p. 109 (1890) für Bignoniablüten; A. KERNER u. WETTSTEIN, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 1886, für Lathraea und Bartschia; auch KERNER, Pflanzenleben, 1. Aufl., Bd. I, p. 126 (1887). — 2) GOEBEL, Flora, 1897, p. 444. — 3) HABERLANDT, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXX, p. 511 (1897). Ferner SCHERFFEL, Mitt. a. d. bot. Inst. Graz, p. 187 (1888); HEINRICHER, Ber. bot. Ges., Bd. XI, p. 7 (1893); Cohns Beitr. z. Biol., Bd. VII, p. 315 (1895); JOST, Bot. Ztg., 1888, p. 428. — 4) W. ZOPF, Nov. Act. Leopold., Tom. LII, p. 321 (1888). — 5) C. MAC MILLAN, Bot. Gazette, Vol. XVII, p. 381 (1892). — 6) E. TREFFNER, Dissert. Dorpat, 1881, Tabelle reproduziert in Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 158.

Für einige Lebermoose hat LOHMANN[1]) folgende Zahlen geliefert:

	Fegatella conica	Marchantia polymorphia	Pellia epiphylla	Metzgeria furcata	Mastigobryum trilobatum
	Proz. der Trockensubstanz				
Gesamt-N	2,35	1,92	2,36	1,61	1,07
Eiweiß-N	2,08	1,55	1,39	1,39	1,00
unverdaulich. N	0,80	0,52	0,86	0,67	0,54

Über die chemischen Eigenschaften der vorhandenen Eiweißstoffe und ihrer Spaltungsprodukte ist nichts bekannt.

Die Stickstoffgewinnung der Moose ist ein noch gänzlich unbearbeitetes Gebiet, obwohl es für Experimentaluntersuchungen an passenden Objekten, wie es z. B. die rasch wachsenden und leicht kultivierbaren Marchantiathallome und viele Protonemen sind, nicht mangelt.

Bemerkt sei, daß viele Lebermoose Mykorrhizabildungen zeigen, worüber KNY[2]), JANSE[3]), NEMEC[4]), GOLENKIN[5]) und andere Forscher Mitteilungen veröffentlicht haben. Doch ist es gänzlich unbekannt, welche Bedeutung diese Symbiose für die Ernährung der Moose haben kann.

Dreiundvierzigstes Kapitel: Der Eiweißstoffwechsel der Algen.

Die in den Algen vorkommenden Stickstoffverbindungen haben in den zahlreichen seit BRACONNOTS[6]) Untersuchung von Nostoc angestellten Analysen von Algen noch sehr wenig Berücksichtigung erfahren, und es kann daher bezüglich Eiweißstoffen und Aminosäuren bei den verschiedenen Algen eine genauere Angabe derzeit überhaupt noch nicht gemacht werden. Nach den vorhandenen Stickstoffbestimmungen zu schließen, dürfte der Gehalt der Algen an Eiweißstoffen ein ziemlich hoher genannt werden können, wie er sonst plasmareichen an Skelettsubstanzen armen vegetativen Organen entspricht.

WARINGTON[7]) gab als „N-haltige Substanz" in Prozenten der Trockensubstanz an für:

Enteromorpha compressa	Capea elongata (Laminariac.)	Cystoseira	Ulopteryx pinnatifida	Laminaria saccharina
12,41	8,99	8,42	8,29	7,79

SESTINI, BOMBOLETTI und DEL TORRE[8]) fanden an Rohprotein in der lufttrockenen Substanz von:

1) J. LOHMANN, Beihefte bot. Centr., Bd. XV, p. 215 (1903). — 2) KNY u. BÖTTGER, Verhandl. bot. Ver. in Brandenburg, 1879. — 3) JANSE, Annal. jard. bot. Buitenzorg., Tome XIV (1897). — 4) B. NEMEC, Ber. bot. Ges., Bd. XVII, p. 311 (1899); Beihefte Bot. Centr., Bd. XVI, p. 253 (1904). — 5) M. GOLENKIN, Flora, 1902, p. 209; A. J. GARJEANNE, Beihefte Bot. Centr., Bd. XV, p. 470 (1903); J. PEKLO, Bull. internat. Acad. Sci. Bohême, 1903. — 6) BRACONNOT, Ann. chim., Tome LXXXVII, p. 237 (1813). — 7) R. WARINGTON, Chem. News, Vol. XL, p. 195 1879). — 8) SESTINI, zit. bei WOLFF, Aschenanalysen, Bd. II, p. 108.

Ulva latissima	29,75	Proz. Wassergehalt	13,35	Proz. Protein
Valonia Aegagropila	7,62	„ „	5,36	„ „
Gracilaria confervoides	20,01	„ „	16,25	„ „
Fucus vesiculosus	27,11	„ „	8,21	„ „
Vaucheria Pilus	20,50	„ „	6,88	„ „

Nach LOEW und BOKORNY[1]) enthalten Spirogyren und andere Fadenalgen 28—32 Proz. Eiweiß in der Trockensubstanz.

Wünschenswert erscheinen insbesondere Untersuchungen über die chemische Natur und das Vorkommen der genuinen Eiweißstoffe, Nukleoproteide etc. bei verschiedenen Algenformen, nachdem hierüber Erfahrungen gänzlich fehlen.

Erwähnt sei, daß MARX[2]) in künstlichen Oscillariakulturen unter bestimmten Bedingungen „klumpige“ Einlagerungen in den Zellen auftreten sah, welche er für Ablagerungen von Reserveeiweiß hielt. KOHL[3]) spricht die Cyanophycinkörner als Eiweißkristalle an. Die Natur dieser Gebilde ist jedoch noch ebenso kontrovers, wie die Natur der sogen. Centralkörner im Centralkörper der Cyanophyceenzellen, welche letzteren A. MEYER[4]) mit seinem Volutin identifizierte. Volutin gab übrigens MEYER von Bacillariaceen, Conjugaten, Chlorophyceen und Rhodophyceen an. Es ist mir zweifelhaft, ob es sich in allen Fällen um dieselbe nukleinartige Substanz handelt.

Das Hauptinteresse hat sich bisher jenen Fragen zugewendet, welche Quellen für die Stickstoffversorgung der Algen in der Natur dienen, und welche Stickstoffverbindungen von den Algen im Experimente resorbiert und verarbeitet werden können.

Auf die Frage, ob der freie atmosphärische Stickstoff von Algen assimiliert werden könne, wurde gelegentlich bereits eingegangen. Die älteren Angaben von SCHLOESING und LAURENT[5]), von FRANK[6]), ferner von KOCH und KOSSOWITSCH[7]) über positive Befunde bei Chlorophyceen und Cyanophyceen, und Stickstofffixierung durch eine Reihe in die Gruppen der grünen und blauen Erdalgen zählender Formen, sind wohl wahrscheinlich auf eine Täuschung durch Azotobacter und andere N-fixierende Bakterienformen, welche in den Mischkulturen gleichzeitig vorhanden waren, zurückzuführen. Wenigstens hat später KOSSOWITSCH[8]) sowie KRÜGER und SCHNEIDEWIND[8]) an der Hand besserer Methoden positive Resultate nicht mehr erzielen können, und BOUILHAC[9]) äußert sich hinsichtlich Nostoc nur dahin, daß dieser in Symbiose mit Bakterien, aber nicht für sich allein Stickstoff aus der Luft aufzunehmen imstande sei. Negative Resultate bezüglich der Stickstofffixierung erhielt ferner MOLISCH[10]) bezüglich Microthamnion Kützingianum Näg. BENECKES[11]) Erfahrungen über die durch Mangel an Stickstoffverbindungen im Substrate verursachten auffälligen Störungen, welche an verschiedenen Algen auf-

1) LOEW u. BOKORNY, Journ. prakt. Chem., 1887. — 2) F. A. MARX, Bot. Centr., Bd. LIII, p. 174 (1893). — 3) F. G. KOHL, Organisation u. Physiol. der Cyanophyceenzelle, Jena 1903. — 4) A. MEYER, Bot. Ztg., 1904 (I), Heft 7. — 5) SCHLOESING u. LAURENT, Ann. Inst. Pasteur, Tome VI, p. 832 (1892). — 6) A. B. FRANK, Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 34 (1889); Landw. Jahrb., 1888, Heft 2; Bot. Ztg., 1893, p. 146. — 7) A. KOCH u. KOSSOWITSCH, Bot. Ztg., 1893, Bd. II, p. 321. — 8) KOSSOWITSCH, Bot. Ztg., 1894, Bd. I, p. 97; W. KRÜGER u. SCHNEIDEWIND, Landw. Jahrb., Bd. XXIX, p. 771 (1900). — 9) R. BOUILHAC, Compt. rend., Tome CXXV, p. 880 (1897); Tome CXXIII, p. 828 (1896). — 10) H. MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CIV (1), p. 793, Oktober 1895. — 11) W. BENECKE, Bot. Ztg., 1898, Bd. I, p. 89.

treten: „Etiolement aus N-Hunger" bei Siphoneen, Cladophoren und Conjugaten, erbringen ebenfalls bemerkenswerte Stützpunkte für die Anschauung, daß hier N-Fixierung nicht stattfindet. Wenn auch die Möglichkeit einer N-Fixierung durch bestimmte Algen derzeit nicht absolut in Abrede gestellt werden kann, und die bezüglich der Cyanophyceen, z. B. immer wieder auftauchenden Angaben im Auge behalten werden müssen, so ist es doch geboten, die von BEIJERINCK [1]) gemachten Mitteilungen, wonach Nostoc, Anabaena Stickstoff fixieren, vorläufig noch nicht als sicher fundiert anzusehen, und vor allem überzeugende Beleganalysen in dieser Richtung abzuwarten.

Die Frage, inwieweit für die natürliche Ernährung der Algen Ammoniaksalze und Nitrate in Frage kommen, und wo der relative Vorteil für die verschiedenen Algen liegt, ist trotz mancher Studien in dieser Richtung noch keineswegs als aufgeklärt zu betrachten. Daß die Algen Nitrate mit dem Wasser aufnehmen und sich damit ernähren, stellte bereits BINEAU [2]) fest. Später fanden LOEW und BOKORNY [3]), daß Salpetersäure für Zygnemaceen besser als Stickstoffquelle geeignet ist, als Ammoniaksalze, bei anderen Algen ergab sich jedoch das umgekehrte Verhältnis. Auch soll nach LOEW Kalisalpeter weniger günstig wirken als Natronsalpeter. In den Versuchen von MOLISCH schien (für Microthamnion) Ammoniumphosphat ebenso wie Kalium- und Magnesiumnitrat eine gleich gute Wirkung entfaltet zu haben. BENECKE bezweifelt die allgemeine Gültigkeit des von LOEW ausgesprochenen Unterschiedes zwischen den Conjugaten, welche Nitrate vorziehen, und niederen Algen, die am besten mit Ammoniaksalzen ernährt werden. BENECKE fand, daß Spirogyra etc. ganz gut bei Darreichung von Ammonsalzen gedeiht, wenn auch größere Ammoniaksalzmengen schädlich zu wirken schienen; man sieht übrigens an natürlichen Standorten Spirogyren in ammoniakreichem Milieu wachsen, wo es viel wahrscheinlicher ist, daß sie Ammoniaksalze direkt aufnehmen, als daß sie nur die von den Nitrifikationsmikroben produzierte Salpetersäure assimilieren. Auch Cystococcus humicola verarbeitet nach CHARPENTIERS [4]) Untersuchungen sowohl Nitrate als Ammoniaksalze. Für eine Grünalge (Chlorella pyrenoidosa) hat jedoch H. CHICK [5]) angegeben, daß sie entschieden Ammoniakverbindungen bevorzugt, entsprechend ihrem natürlichen Standorte in Wasser, welches reich ist an Abfallsstoffen. Für Nostoc zeigte schon LOEW [6]), daß er sich in 0,1 Proz. KNO_3 reichlich vermehrt, aber den freien Luftstickstoff nicht assimilieren kann.

BEIJERINCK [7]) hat in seinen schönen Untersuchungen über die Benützung der Gelatineplattenmethode für die Isolierung von Algenreinkulturen und selbständige Züchtung von Flechtengonidien zuerst darauf hingewiesen, daß die Gonidienalge von Physcia parietina (Cystococcus humicola) zu ihrem normalen Gedeihen Darreichung von „Pepton" (d. h. Albumosen) verlangt, und wahrscheinlich durch ihre Pilzsymbiose an solche Ernährungsweise angepaßt ist. Die Alge wächst wohl auf

1) M. BEIJERINCK, Centr. Bakteriol., Bd. VII, p. 562 (1901). — 2) BINEAU, Mém. Acad. scienc. Lyon, Tome III, p. 853. — 3) O. LOEW u. BOKORNY, Journ. prakt. Chem., Bd. XXX (1887). — 4) P. G CHARPENTIER, Annal. Inst. Pasteur, Tome XVII, p. 321 (1903). — 5) HARIETTE CHICK, Proc. Roy. Soc. London, Vol. LXXI, p. 458 (1903). — 6) O. LOEW, Biolog. Centr., Bd. X, p. 377 (1890). Die Angaben von PRANTL (Hedwigia, Bd. XXVIII, p. 135 [1889]) sind wohl durch ungenaue Methoden veranlaßt gewesen. — 7) BEIJERINCK, Bot. Ztg., 1890, No. 45 ff.; Archiv. Néerland., Tome XXIV, p. 278 (1891); Centr. f. Bakt., Bd. XIII, p. 368 (1893).

0,2 Proz. Ammoniumnitrat, auch auf $Ca(NO_3)_2$, bildet jedoch viel kleinere Zellen und vermehrt sich außerordentlich langsam. Diese eigenartige Anpassung an Ernährung mit organischen Stickstoffverbindungen bei Gonidien bildenden Algen wurde von ARTARI[1]) bestätigt. Vielleicht werden auch Aminosäuren für diese Organismen in Gegenwart von Zucker treffliche N-Versorgung darstellen, was dahin gerichtete Untersuchungen noch zu prüfen haben.

Scenedesmus acutus scheidet nach BEIJERINCK auf Gelatinenährboden ein proteolytisches Enzym aus, welches die Gelatine verflüssigt. Bei Diatomeenreinkulturen (Nitzschia, Navicula) hat O. RICHTER[2]) die gleiche Erscheinung (außerdem auch Agarverflüssigung) beobachtet. Analoge Befunde werden wohl noch bei manchen anderen Algen sich ergeben. Mit der Zeit nimmt aber bei Scenedesmus diese Enzymproduktion nach BEIJERINCKS Erfahrungen ab. Bezüglich der relativen Eignung der Stickstoffquellen für Scenedesmus divergieren die Anschauungen, indem KLEBS[3]) die Behauptung von BEIJERINCK, wonach „Pepton" für diese Alge als einzig taugliche N-Quelle gelten soll, in Abrede stellt, weil er fand, daß Scenedesmus in üppigster Weise auf Nitratnährboden ohne organische Substanz wachsen kann. Vielleicht gibt es hier verschiedene biologische Rassen, sowie es für Stichococcus bacillaris, welchen ARTARI[4]) gleichgut auf Ammoniumnitrat wie Pepton wachsen sah, noch unbekannt ist, ob nicht die als Flechtengonidien auftretenden Formen dieser Alge als „Peptonorganismen" im Sinne BEIJERINCKS zu gelten haben. Nach BEIJERINCK wächst auch Chlorella vulgaris auf einem die Albumosen und Aminosäuren des Malzextraktes enthaltenden Substrat bisweilen besser als auf anorganischem Nährboden, wenn sie auch nachweislich Ammoniaksalze, Nitrite und Nitrate zu assimilieren vermag.

Erwähnung verdienen schließlich noch eine Reihe von Erfahrungen, welche sich auf die Nährfähigkeit verschiedener Stickstoffverbindungen bei Algen beziehen. Die Stickstoffwasserstoffsäure N_3H erweist sich nach LOEW[5]) allgemein schädlich in höheren Konzentrationen; geringere Konzentrationen (0,1 Proz. N_3Na) werden besser vertragen, in sehr großer Verdünnung kann sogar infolge der Ammoniakbildung aus N_3H ein gewisser Nähreffekt hervortreten. Hydroxylamin erwies sich für Algen wie sonst für Organismen in Versuchen von LUTZ[6]) sehr schädlich. Amidosulfonsäure scheint indifferent zu sein und weder als Gift noch als Stickstoffquelle zu wirken [LOEW, MAENO[7])]. Harnstoff und Guanidin konnten bei den durch LOEW und BOKORNY[8]) geprüften Algen nicht ohne Schaden vertragen werden, während Urethan eine ungünstige Wirkung nicht entfaltete. Cyanursäure erwies sich schlechter als Urethan, und noch mehr das Rhodankali [BOKORNY[9])] für Spirogyra. LUTZ[10]) stellte ausgedehnte Versuche an über die Nährfähigkeit verschiedener Amine bei Algen, von denen die meisten vom Methylamin bis Allylamin, primäre, sekundäre und tertiäre Basen, ferner auch Tetra-

1) A. ARTARI, Bull. Soc. Nat. Moscou, 1899, p. 6. — 2) OSW. RICHTER, Ber. Bot. Ges., Bd. XXI, p. 493 (1903). — 3) G. KLEBS, Bedingung. d. Fortpflanz. b. einigen Algen u. Pilzen (1896), p. 183. — 4) A. ARTARI, Ber. bot. Ges., Bd. XIX, p. 8 (1901). — 5) O. LOEW, Bot. Centr., Bd. XLVIII, p. 250 (1891). — 6) L. LUTZ, Compt. rend., Congrès soc. savant., 1899. — 7) N. MAENO, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 936; O. LOEW, Just bot. Jahresber., 1896, Bd. I, p. 13. — 8) O. LOEW u. BOKORNY, Journ. prakt. Chem., Bd. XXX (1887). — 9) BOKORNY, Chemik.-Ztg., 1896, p. 53. — 10) L. LUTZ, Annal. sc. natur. (7), Tome I (1899), p. 75.

ammoniumbasen sich als ausnützbar erwiesen. Auch das von Phanerogamen nicht assimilierbare Benzylamin, Allylamin, wie Pyridin konnte von Algen als Stickstoffquelle benützt werden (Mesocarpus, Protococcus, Oscillaria). Giftig waren Naphthylamin und Diphenylamin. Von Aminosäuren wurde Glykokoll durch BOKORNY[1]) als gute Stickstoffquelle erkannt. Pikrinsäure ist stark giftig für Algen [BOKORNY[2])]. LOEW[3]) fand Pyrrol giftiger als Pyridin und Chinolin weniger schädlich als Chinin, welches auch nach den Erfahrungen von SCHWARZ[4]) unter den Pflanzenalkaloiden das giftigste zu sein scheint, und das Strychnin, Nikotin und Koffein an Schädlichkeit übertrifft.

Die stickstoffhaltigen Endprodukte des pflanzlichen Stoffwechsels.

Vierundvierzigstes Kapitel: Die Senföle.

Die Samen und die vegetativen Organe der Cruciferen, sowie ihres Verwandtschaftskreises (Resedaceae, Capparidaceae), ferner der Tropaeolaceen und anderer Gruppen enthalten eigentümliche glykosidische stickstoffhaltige Substanzen, welche durch Spaltung leicht schwefelhaltige oft heftig riechende Stoffe liefern, die man seit älterer Zeit als Senföle bezeichnet. Die Muttersubstanzen kann man als Senfölglykoside oder Glucosenföle zusammenfassen. Die biologische Bedeutung der Senfölglykoside kann wohl kaum eine andere, als die von Schutzstoffen sein[5]). Physiologisch stehen sie in naher Beziehung zu der Gruppe der Lauchöle, welche Sulfide ungesättigter Alkyle (Vinyl, Allyl) darstellen, während die schwefelhaltigen Spaltungsprodukte der Senfölglykoside als Ester einer hypothetischen Isothiocyansäure aufzufassen sind.

Thiocyansäure oder Rhodanwasserstoffsäure ist: $C \equiv N - SH$
Isothiocyansäure: $NH = CS$

Der Esterpaarling kann bei den natürlichen Senfölen sowohl gesättigter als ungesättigter Natur sein. Die natürlichen Senföle pflegen flüchtige, die Schleimhäute stark reizende, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten zu sein. Beim Erhitzen mit Salzsäure (oder mit Wasser unter Druck) gehen sie unter Wasseraufnahme in Alkylamine über, wie A. W. HOFMANN entdeckte. So gibt

Allylsenföl $CS{:}N \cdot C_3H_5 + 2H_2O = SH_2 + CO_2 + C_3H_5 \cdot NH_2$ (Allylamin).

Umgekehrt gelangt man auf diesem Wege von Alkylaminen zu Senfölen, und es hat möglicherweise dieser Vorgang eine Bedeutung bei der noch gänzlich unbekannten Entstehung der Senföle im Pflanzenorganismus, die vielleicht mit dem Eiweißstoffwechsel in Beziehung steht.

1) BOKORNY, Chemik.-Ztg., 1896, p. 53. — 2) BOKORNY, ibid., p. 96. — 3) O. LOEW, Pflüg. Arch., Bd. XL, p. 447 (1888). — 4) G. SCHWARZ, Beihefte bot. Centr., 1897, p. 475. — 5) Vgl. NÄGELI, Theorie der Gärung (1879), p. 13; ERRERA, Compt. rend. Soc. Bot. Belg., Tome XXV (II), p. 91.

Die Pflanzen, welche Senfölglykoside führen, enthalten auch auf diese Glykoside wirksame Enzyme, welche gewöhnlich als Myrosin zusammengefaßt werden. Ob es sich stets um dasselbe Enzym handelt, ist ungewiß, von manchen Gesichtspunkten aus sogar unwahrscheinlich; doch fand SMITH[1]), daß die Enzyme aus verschiedenen Cruciferen auf die Glykoside beliebiger anderer Species wirksam waren, und auch sonst ähnliches Verhalten zeigten.

Mit der Lokalisation der Senfölglykoside im Gewebe, sowie der zugehörigen Enzyme, haben sich besonders eingehend Untersuchungen von GUIGNARD[2]) beschäftigt. Diesem Autor zufolge ist der Sitz der Glykoside in den parenchymatischen Geweben zu suchen, wo sie diffus verteilt sind; besonders reichlich kommen sie aber in der Rinde vor.

Im Samen enthält der Embryo das Glykosid. Das Myrosin findet sich vollkommen abgetrennt in besonderen Zellen, welche HEINRICHER[3]) wegen der starken MILLONschen Reaktion, die ihr Inhalt gibt, als „Eiweißschläuche“ beschrieben hatte, und die GUIGNARD[4]) in ihrem Charakter als „Myrosinzellen“ richtig erkannte. Die Myrosinzellen sind über alle Gewebe der myrosinführenden Pflanzen verteilt, finden sich nach GUIGNARD selbst in Samenschalen. Zur leichteren Erkennung der myrosinführenden Zellen wurde die MILLONsche Reaktion, die stark gelbe Färbung mit Jod an den plasmolysierten Myrosinschläuchen, die Violettfärbung ihres Inhaltes mit Orcinsalzsäure angewendet[5]). SPATZIER[6]) fand, daß in den Myrosinzellen der Cruciferensamen bei der Untersuchung in Öl farblose Körnchen hervortreten, welche er als „Myrosinkörner“ beschrieb.

Wie bei den Cruciferen, scheint weiteren Untersuchungen GUIGNARDS[7]) zufolge das Myrosin auch bei den Capparidaceen, Resedaceen, Tropaeolaceen, und Limnanthaceen lokalisiert zu sein. Ein mit Myrosin übereinstimmendes Enzym ist nach GUIGNARD[8]) auch in Carica Papaya vorhanden, und es ließ sich wahrscheinlich machen, daß auch diese Pflanze ein senfölabspaltendes Glykosid führt. Endlich hat GUIGNARD bei Moringa Myrosin nachgewiesen, wo nach JADIN[9]) ebenfalls Enzymschläuche in den Geweben der verschiedenen Organe zerstreut vorkommen. Für die Violasamen hat SPATZIER das Vorkommen von Myrosin behauptet und auch das Vorhandensein eines (freilich noch problematischen) spaltbaren Glykosides als wahrscheinlich hingestellt. Nach den Mitteilungen von BOKORNY[10]) sollen sogar verschiedene Leguminosensamen, Umbelliferenwurzeln, die Zwiebeln von Allium cepa und sativum myrosinartige Enzyme führen, wie aus dem auftretenden scharfen Geruche nach Senföl nach Einlegen der Schnitte in eine Lösung

1) W. J. SMITH, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XII, p. 427 (1888). — 2) L. GUIGNARD, Compt. rend., Tome CXI, p. 249, 920 (1890); Journ. de Bot., Tome IV, p. 385 (1890). — 3) E. HEINRICHER, Ber. bot. Ges., Bd. II, p. 463 (1884); Mitteil. bot. Inst. Graz (1888), p. 1. — 4) GUIGNARD, l. c. Vgl. auch die Angaben über Verbreitung und Lokalisation des Myrosin bei SOLEREDER, System. Anatom. d. Dikotyledonen (1899), p. 69. — 5) GUIGNARD, l. c. Vielleicht sind auch die von SOLLA angeführten Reaktionen bei Cruciferensamen auf Senföl zu beziehen: Bot. Centr., Bd. XX, p. 342 (1884). Nach MOLISCH, Histochemie d. pflanzl. Genußmittel (1891) sind dieselben aber zum Senfölnachweis unbrauchbar. — 6) W. SPATZIER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXV, p. 39 (1893). Da die Angaben SPATZIERs von jenen GUIGNARDs in einigen Punkten differieren, scheinen die verwendeten Methoden doch nicht sicher genug zu sein. — 7) GUIGNARD, Compt. rend., Tome CXVII, p. 587, 751 (1893); Journ. de Bot., 1893, No. 19. — 8) GUIGNARD, Journ. de Bot., 1894, p. 67, 85. — 9) F. JADIN, Compt. rend., 1900. — 10) TH. BOKORNY, Chem.-Ztg., 1900, 12. September.

von Kaliummyronat geschlossen wurde. Ob in allen diesen Fällen außer dem Enzym, dessen Existenz übrigens noch durch weitere Versuche sicherzustellen ist, noch, wie BOKORNY annimmt, derzeit unbekannte Glykoside als Begleitstoffe vorkommen, möchte ich noch unentschieden lassen, da man doch nicht einfach aus der Existenz eines Enzyms in Geweben auf die Koexistenz spaltbarer Stoffe schließen darf; die Möglichkeit ist allerdings vorhanden. Bei den Cruciferen vermißte BOKORNY nur in Hesperis matronalis Myrosin, manchmal auch bei dieser Pflanze das Senfölglykosid. Ob die Myrosinmenge bei der Keimung zunimmt, ließ SMITH unentschieden. Das Glykosid wird nach SMITH bei der Keimung von Raphanus völlig gespalten, es findet jedoch bald wieder eine Neubildung des Stoffes in der jungen Pflanze statt. Für die Keimung von Brassica gibt SPATZIER an, daß bei weitem nicht die ganze Glykosidmenge hydrolysiert wird.

Aus dem Senfsamen wurde ein senfölabspaltendes Enzympräparat von BUSSY [1]) 1840 dargestellt, welcher dem Enzym auch die Benennung „Myrosin" verlieh. Bessere Darstellungsmethoden, als die Gewinnung einer rohen Alkoholfällung scheinen auch in neuerer Zeit nicht angewendet worden zu sein. Meist wurde die Enzymwirkung am wässerigen Samenextrakt selbst studiert. α- und β-Methylglykosid vermag nach E. FISCHER [2]) das Myrosin nicht zu spalten; genauere Angaben über die Wirkungssphäre des Myrosin stehen aber noch aus. Gegen Alkohol, auch gegen Eintrocknen soll Myrosin ziemlich empfindlich sein [BOKORNY [3])]. GUIGNARD, sowie BOKORNY gaben zahlreiche Daten bezüglich der Abhängigkeit der Myrosinwirkung von der Temperatur, sowie über die Hemmung und Aufhebung der Wirksamkeit durch differente Enzymgifte. Die Wirkung wird bei 80° C schnell herabgesetzt und ist bei 85° aufgehoben. Die als Enzymgifte bekannten Stoffe wirken auch auf das Myrosin energisch ein; nur gegen Formaldehyd soll, nach BOKORNY, die Resistenz des Myrosins etwas größer sein, indem 1 Proz. Formol in 24 Stunden das Enzym noch nicht vernichtet (erst eine 5-proz. Lösung bewirkt dies), und auch durch 5 Proz. Hydroxylaminchlorhydrat soll Myrosin noch nicht unwirksam werden.

Von den Senfölglykosiden im einzelnen ist am längsten bekannt das

S i n i g r i n im schwarzen Senf (Brassica nigra). Dieselbe Substanz findet sich auch in verschiedenen anderen Brassicaarten [RITTHAUSEN [4]), JÖRGENSEN [5])] und nach GADAMER [6]) ebenso in der Wurzel von Armoracia rusticana. Im schwarzen Senf beträgt nach GADAMER die Ausbeute des Glykosides 1,3 %. Schon den älteren Chemikern [FOURCROY, TINGRY [7])] war der Schwefelgehalt des flüchtigen Spaltungsproduktes des Senfglykosides bekannt; später beschäftigten sich HENRY und GAROT [8]), PELOUZE [9]), DUMAS [10]), LOEWIG [11]) und andere Forscher mit dem Senf,

1) BOUSSY, Journ. de Pharm., Tome XXVII, p. 39 (1840); Lieb. Ann., Bd. XXXIV, p. 223. — 2) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 3483 (1894). — 3) BOKORNY, Chem.-Ztg., 1900, No. 77 u. 78. — 4) H. RITTHAUSEN, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIV, p. 273 (1881). — 5) G. JÖRGENSEN, Landw. Versuchst., Bd. LI, p. 311 (1899). Auch B. SJOLLEMA, Rec. trav. Pays-Bas, Tome XX, p. 237 (1901). — 6) J. GADAMER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, p. 577 (1897), sowie G. SANI, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, Ref. 910 (1892); Chem. Centr., 1892, Bd. II, p. 530; HUBATKA, Lieb. Ann., Bd. XLVII, p. 153 (1843); WINCKLER, Berzelius' Jahresb., Bd. XXX, p. 397 (1851). — 7) FOURCROY, Crells Annal., 1799, Bd. II, p. 38; TINGRY, ibid., 1790, Bd. II, p. 68 u. 136. — 8) HENRY u. GAROT, Berzelius' Jahresber., Bd. VI, p. 242 (1827); Bd. XII, p. 263 (1833). — 9) J. PELOUZE, Ann. chim. phys. (2), Tome XLIV, p. 214 (1830). — 10) J. DUMAS, u. PELOUZE, ibid. (2), Tome LIII, p. 181 (1833). — 11) C. LOEWIG u. S. WEIDMANN, Journ. prakt. Ch., Bd. XIX, p. 218 (1840); Pogg. Ann., Bd. XLIX, p. 340 (1840).

dessen scharf riechendes Prinzip für die Chemiker lange Zeit ein hart umstrittenes Objekt bildete. Erst 1840 gelang es BUSSY[1]) zu zeigen, daß das ätherische Senföl nur beim Zusammenbringen des Myrosin mit dem aus den Senfsamen dargestellten „myronsauren Kali" entsteht. Eine gute Vorschrift zur Darstellung des Senfglykosides gaben später WILL und KÖRNER[2]), und stellten die richtige Formel für die Substanz auf. In letzter Zeit hat sich GADAMER[3]) um die Kenntnis des „Sinigrins", wie er das Glykosid der Brassica nigra zu nennen vorschlug, große Verdienste erworben. Die in Wasser sehr leicht lösliche Substanz bildet farblose Kristalle. Beim Kochen der Lösung mit verdünnter Säure werden abgespalten: Traubenzucker, H_2S, NH_3, H_2SO_4. Hefeenzym, Emulsin und Ptyalin spalten das Sinigrin nicht. Wie GADAMER gezeigt hat, ist in der Formel des Sinigrin $C_{10}H_{18}NS_2KO_{10}$ noch 1 Molekül Wasser enthalten. Bei der Einwirkung des Myrosin zerfällt das Glykosid nach dem Schema

$$C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O = CS:N \cdot C_3H_5 + C_6H_{12}O_6 + KHSO_4$$

Da das Allylisothiocyanat von Wasser sehr leicht angegriffen wird, so entsteht nebenbei stets freier Schwefel, Cyanallyl oder Crotonylnitril: $CN \cdot C_3H_5$ und Schwefelkohlenstoff. Das Vorkommen kleinerer Mengen von CS_2 im Senföl, welches HOFMANN[4]) feststellte, ist auf diesen Prozeß zurückzuführen. Es beansprucht diese Spaltung auch physiologisches Interesse, da Schwefelkohlenstoff auch als pflanzliches Stoffwechselprodukt bekannt ist. WENT[5]) konstatierte bei einem javanischen Hutpilze (Schizophyllum lobatum) namhafte Bildung von CS_2, und es ist möglich, daß diese S_2C-Produktion auf einem dem besprochenen ähnlichen Wege zustande kommt. GADAMER hat es wahrscheinlich gemacht, daß das Sinigrin als Konstitutionsformel die nachstehende zu erhalten hat:

$$C_3H_5N : C \begin{cases} O—SO_3K \\ S \cdot C_6H_{11}O_5 \end{cases} + H_2O$$

worin der Schwefel eine merkaptanartige Bindung besitzt, wenn man aus der leichten Bildung von Quecksilber- und Silberverbindungen des Sinigrins auf ein derartiges Verhältnis schließen darf.

Für die quantitative Bestimmung des Senföls sind eine Reihe von Methoden angegeben worden. Da bei der Viehfütterung mit Rapspreßkuchen der Gehalt an dem toxisch wirksamen Senföl nicht gleichgültig ist, sind mit der Senfölbestimmung praktische Interessen verbunden. Um die Ermittlung brauchbarer Methoden haben sich DIRKS[6]), FÖRSTER[7]), SMITH[8]), SCHLICHT[9]), GADAMER, GRÜTZNER[10]), ROESER[11]), MANN[12]) und andere

1) ROBIQUET u. BUSSY, Compt. rend., Tome X, p. 4 (1840). — 2) WILL u. KÖRNER, Lieb. Ann., Bd. CXXV, p. 257. — 3) GADAMER, Ber. chem. Ges., Bd. XXX (II), p. 2332 (1897); Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 922; Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, p. 44 (1897). — 4) A. W. HOFMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 1733 (1880). Vgl. auch P. BIRKENWALD, Chem. Centr., 1891, Bd. I, p. 148. — 5) F. A. C. WENT, Ber. bot. Ges., Bd. XIV, p. 158 (1896). — 6) V. DIRKS, Landw. Versuchst., Bd. XXVIII, p. 179 (1882). — 7) O. FÖRSTER, Landw. Versuchst., Bd. XXXV, p. 209 (1888). — 8) S. Anm. 1, p. 233. — 9) A. SCHLICHT, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXX, p. 661 (1892); Versuchst., Bd. XLI, p. 176; Chem. C., 1903, Bd. I, p. 854. — 10) B. GRÜTZNER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 185 (1899). — 11) P. ROESER, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 1254. — 12) C. MANN, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 161 (1902). Vgl. auch KÖNIG, Untersuch. landw. wicht. Stoffe, 2. Aufl., p 245 (1898); E. HASELHOFF, Zeitschr. Untersuch. Nahr.- u. Genußm., 1898, p. 235; G. JÖRGENSEN, Chem. Centr., 1898, Bd. II, p. 927; R. FIRBAS, Pharm. Post., Bd. XXXVII, p. 33 (1904).

Chemiker verdient gemacht. Hierbei bedient man sich entweder der Oxydation des durch vorherige Myrosineinwirkung aus dem Material abgespaltenen Senföles mittelst alkalischer Permanganatlösung, und bestimmt die gebildete Schwefelsäure; oder man leitet das Senföl in stark ammoniakalische Silberlösung, filtriert vom gebildeten Silbersulfid ab, und bestimmt den verbliebenen Überschuß an Silber. Bezüglich der näheren Details sei auf die betreffenden Originalarbeiten verwiesen. SMITH schloß auf den Gehalt an Senföl aus den Zahlen, die er für Ätherschwefelsäuren ermittelte. Dieser Autor fand, daß die Ätherschwefelsäuren der Rhaphanuskeimlinge bei Dunkelpflanzen rascher abnehmen, als bei Lichtpflanzen; dies entspricht wohl dem rascheren Verbrauch bei gesteigertem Wachstum und der gehemmten Neubildung gepaarter Schwefelsäuren durch die Verdunklung.

Erwähnenswert ist der Befund von SJOLLEMA [1], daß aus den Samen von Brassica napus Crotonylsenföl $CSN \cdot C_4H_7$ zu erhalten ist, das nächst höhere Homologe des Allylsenföls. Vielleicht ist hier auch noch das entsprechende, dem Sinigrin homologe Senfölglykosid nachzuweisen. Gleichfalls noch nicht näher bekannt ist das Senfölglykosid aus Cochlearia officinalis, dessen Existenz jedoch durch GADAMER [2] bereits sichergestellt wurde; es ist durch Myrosin spaltbar, und liefert wie schon 1869 durch A. W. HOFMANN [3] entdeckt wurde, Butylsenföl $CSN \cdot C_4H_9$ und zwar sekundäres Butylsenföl der Konstitution:

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown & & C_2H_5 \\ & C & \\ H \diagup & & \diagdown N \cdot CS \end{matrix}$$

Das Senföl aus Rhaphanus wurde mehrfach von SMITH, BERTRAM und WALBAUM [4] und GADAMER [5] untersucht und wird von dem Brassica nigra-Senföl für verschieden gehalten. Das Senfölglykosid aus Nasturtium officinale und Barbaraea praecox hat GADAMER [6] näher studiert und als Glykonasturtiin bezeichnet. Während HOFMANN [7] das daraus zu erhaltende Senföl für das Nitril der Phenylpropionsäure erklärt hatte, führte GADAMER den Nachweis, daß es sich um ein echtes Senföl mit dem Paarling der Phenylpropionsäure handelt, und gab dem Glykonasturtiin die Konstitutionsformel:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N : C \begin{matrix} \diagup O \cdot SO_3K \\ \diagdown S \cdot C_6H_{11}O_5 \end{matrix}$$

Identisch sind nach GADAMER [8] ferner das Senföl aus Tropaeolum majus und das Senföl von Lepidium sativum; das von GADAMER angenommene Glykosid [dessen Existenz wieder von BEIJERINCK [9] in Abrede gestellt worden ist], ist noch nicht dargestellt. Es hätte den Namen Glukotropaeolin zu führen. HOFMANN [10] hatte das Tropaeolumsenföl für

1) B. SJOLLEMA, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 299. — 2) GADAMER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 92 (1899); Bd. CCXXXIX, p. 283 (1901). — 3) A. W. HOFMANN, Ber. chem. Ges., Bd. II, p. 102 (1869); Bd. VII, p. 508 (1874). — 4) J. BERTRAM u. H. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., Bd. L, p. 555 (1894). — 5) GADAMER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 507 (1899). — 6) GADAMER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 2335 (1899). — 7) HOFMANN, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 520 (1874). — 8) GADAMER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII. p. 111 (1899); Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 2335 (1899). — 9) BEIJERINCK, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 429 (1899). Vgl. auch H. TER MEULEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas, Tome XIX, p. 37 (1902). — 10) HOFMANN, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 518 u. 1293 (1874). Früher über Tropaeolumsenföl BERNAYS, Buchn. Repert., Bd. XXXVIII, p. 387 (1845), dem der S-Gehalt schon bekannt war.

das Nitril der Phenylessigsäure oder α-Toluylsäure gehalten, während GADAMER die Natur auch dieser Substanz als echtes Senföl sicherstellte. Dem Glykotropaeolin würde als Konstitutionsbild die Formel

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N : C \begin{matrix} \diagup O \cdot SO_3K \\ \diagdown S \cdot C_6H_{11}O_5 \end{matrix}$$

zukommen, wonach es das nächst niedrige Homologon des Glykonasturtiins darstellt. Das Senföl der Resedawurzel[1]) ist nach BERTRAM und WALBAUM[2]) mit dem Phenyläthylsenföl identisch, und es dürfte demnach auch bei Reseda odorata die Existenz von Glykonasturtiin anzunehmen sein. Vielleicht ist auch in dem (im Geruche an Bernsteinsäurenitril stark erinnernden) Kraute von Geranium Robertianum ein glykosidisches Senföl noch nachzuweisen.

Gänzlich abweichend und viel komplizierter aufgebaut ist das Senfölglykosid des weißen Senfes (Sinapis alba), welches als Sinalbin bezeichnet wurde. Daß bei der Spaltung des in den Samen von Sinapis alba präformierten Stoffes kein flüchtiges Senföl auftritt, betonte schon CASSEBAUM[3]) (1850) und von den Spaltungsprodukten des Sinalbins war das Sinapin schon HENRY und GAROT[4]) bekannt, und BABO und HIRSCHBAUM[5]) berichteten über die Sinapinsäure und das später mit Cholin als identisch befundene „Sinkalin“. Das Glykosid selbst wurde erst 1879 durch WILL und LAUBENHEIMER[6]) gewonnen; es kristallisiert aus dem heißbereiteten Alkoholextrakte der Samen in farblosen Nadeln aus und entspricht der empirischen Formel $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$. Myrosin spaltet es glatt auf in Traubenzucker, Sinalbinsenföl und das Bisulfat der Base Sinapin:

$$C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15} + 2\,H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_7O \cdot N : CS + C_{16}H_{24}NO_5 \cdot HSO_4.$$

Die Konstitution des Radikals C_7H_7O im Sinalbinsenföl ist noch nicht sicher, doch hat die Meinung von SALKOWSKI[7]), daß es sich um eine aromatische Gruppe, und zwar das Radikal: p-Oxybenzyl, $C_6H_4(OH) \cdot CH_2$— handle, viel für sich, und das Senföl wäre als p-Oxytoluylsenföl zu bezeichnen: $C_6H_4(OH)CH_2 \cdot N : CS$.

Das zweite N-haltige Spaltungsprodukt des Sinalbins kommt als rhodanwasserstoffsaures Salz auch im Samen von Brassica nigra und Turritis glabra vor, als Glykosid findet sich aber das Sinapin, soviel bisher bekannt, nur im weißen Senf. Die freie Base ist sehr leicht hydrolysierbar und liefert dann Cholin und die stickstofffreie Sinapinsäure:

$$C_{16}H_{25}NO_6 + H_2O = OH \cdot CH_2 - CH_2N(CH_3)_3OH + C_{11}H_{12}O_5$$

Die Meinung von REMSEN und COALE[8]), daß die Sinapinsäure als Butylengallussäure aufzufassen sei, hat sich nicht bestätigt, sondern wie GADAMER[9]) dargetan hat, ist der Paarling des Cholins im Sinapin identisch mit der dem Syringenin:

---

1) Über das Resedensenföl vgl. VOLLRATH, Arch. Pharm., Bd. CXLVIII, p. 156 (1871). — 2) S. Anm. 4, p. 236. — 3) CASSEBAUM, Arch. Pharm., Bd. LIV, p. 301 (1848). — 4) HENRY u. GAROT, Journ. de pharm. (2), Tome XLII, p. 1; Tome XX, p. 63 (1825). — 5) v. BABO u. M. HIRSCHBAUM, Lieb. Ann., Bd. LXXXIV, p. 10 (1852). — 6) WILL u. LAUBENHEIMER, Lieb. Ann., Bd. CXCVIII, p. 150; Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 2384 (1879). — 7) H. SALKOWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 2137 (1889). — 8) J. REMSEN u. R. D. COALE, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, Ref. p. 230 (1884). — 9) GADAMER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, p. 81 (1897); Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 2330 (1897).

$$\begin{array}{c} C{\cdot}HO \\ H_3CO{\cdot}C \quad C{-}OCH_3 \\ HC \quad CH \\ C \\ | \\ CH:CH{\cdot}CH_2OH \end{array}$$

zugehörigen Säure:

$$\begin{array}{c} CH \\ H_3CO{-}\langle\ \rangle{-}OCH_3 \\ | \\ CH:CH{\cdot}COOH \end{array}$$

(Sinapinsäure)

In der Tat ist es **Graebe** und **Martz**[1]) gelungen, vom Pyrogallol-Dimethyläther ausgehend, über den Syringaaldehyd die Sinapinsäure synthetisch darzustellen:

$$OH\langle\ \rangle(OCH_3)_2 \longrightarrow OH\langle\ \rangle(OCH_3)_2{\cdot}COH \longrightarrow OH\langle\ \rangle(OCH_3)_2{\cdot}CH:CH{\cdot}COOH$$

Das Sinapin oder der Sinapinsäure-Cholinester wäre demnach:

$$OH\langle\ \rangle(OCH_3)_2{-}CH:CH{\cdot}CO{-}O{-}CH_2{-}CH_2{\cdot}N(CH_3)_3OH$$

dessen Bisulfat mit p-Oxytoluylsenföl und Traubenzucker im Sinalbin vereinigt gedacht werden muß, wofür **Gadamer** das Konstitutionsbild:

$$C_6H_4(OH){\cdot}CH_2{\cdot}N:C\begin{array}{l} O{\cdot}SO_3{\cdot}C_{16}H_{24}NO_5 \\ S{\cdot}C_6H_{11}O_5 \end{array}$$

gab.

In physiologischer Beziehung stehen unstreitig den Senfölen sehr nahe die schwefelhaltigen Lauchöle, welche als Alkylsulfide zu gelten haben. **Wertheim**[2]) wies bereits 1844 nach, daß junge Pflanzen von Alliaria officinalis in allen Teilen nur Senföl (Sinigrin) führen, und daß späterhin immer mehr der Geruch nach Knoblauchöl hervortritt. Ebenso konstatierte **Pless**[3]) in Alliaria, sowie in Thlaspi arvense Knoblauchöl neben Allylsenföl. In Thlaspi alliaceum dürften ähnliche Verhältnisse wie bei Alliaria noch aufzufinden sein. **Wertheim**, ferner **Gerhardt**[4]) und **Laurent**[5]) machten auch mit der Tatsache bekannt, daß Senföl mit Schwefelkalium im Rohr erhitzt Allylsulfid, den Hauptbestandteil des Knoblauchöles liefert. Umgekehrt ist es möglich, durch Behandlung von Allylsulfid mit Rhodankalium zum Allylsenföl zu gelangen:

$$\begin{array}{l} C_3H_5 \\ C_3H_5 \end{array}\!\!>S + 2\,KCNS = 2\,C_3H_5N{\cdot}CS + K_2S$$

An derartige Vorgänge kann man auch bezüglich des Zusammenhanges von Allylsulfid und Allylsenföl im pflanzlichen Stoffwechsel denken, zumal das Vorkommen von Rhodanwasserstoffsäure in Cruciferensamen bekannt ist.

1) C. **Graebe** u. E. **Martz**, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 1031 (1903). — 2) Th. **Wertheim**, Lieb. Ann., Bd. LI, p. 289 (1844); Bd. LV, p. 297 (1845). — 3) F. **Pless**, Lieb. Ann., Bd. LVIII, p. 36 (1846). — 4) Ch. **Gerhardt**, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXV, p. 487 (1845). — 5) A. **Laurent**, Compt. rend., Tome XXX, p. 126 (1850).

Nach SEMMLER[1]) ist im Knoblauchöl 60 Proz. Allylsulfid $\begin{matrix} C_3H_5 \diagdown \\ C_3H_5 \diagup \end{matrix} S$ enthalten und außerdem 6 Proz. Allylpropyldisulfid

$$\begin{matrix} C_3H_5 \cdot S \\ | \\ C_3H_7 \cdot S \end{matrix} .$$

Die letztgenannte Verbindung scheint nach SEMMLER der Hauptbestandteil des Öles aus Allium Cepa zu sein. Im Knoblauchöl wurde übrigens auch ein Diallyldisulfid und ferner ein Trisulfid

$$S \langle \begin{matrix} S \cdot C_3H_5 \\ S \cdot C_3H_5 \end{matrix}$$

von charakteristischem Knoblauchgeruche beobachtet. Die Fraktionen des Zwiebelöls geben mit alkoholischen Lösungen von $HgCl_2$, $PtCl_4$, $AuCl_4$ weiße, resp. gelbe Niederschläge. Das Öl von Allium ursinum besteht nach SEMMLER[2]) aus Vinylsulfid

$$S \langle \begin{matrix} CH : CH_2 \\ CH : CH_2 \end{matrix}$$

und Vinylpolysulfiden. Die schwefelhältige Verbindung in der Asa foetida hat nach SEMMLER[3]) die Formel $C_7H_{14}S_2$, wäre also ein Disulfid. Außerdem wurde die Verbindung $C_{11}H_{20}S_2$ und geringe Mengen der Disulfide $C_8H_{16}S_2$ und $C_{10}H_{18}S_2$ konstatiert, aber kein Allylsulfid.

Es wird eine dankbare, an der Hand der heutigen Kenntnisse von der Cysteingruppe im Eiweißmolekül vielleicht bereits mit Erfolg anzugehende Aufgabe sein, den Zusammenhang der Senföle mit dem Kern der Thio-α-Aminopropionsäure näher zu bestimmen.

Nach den Feststellungen von VOIGT[4]) ist der Sitz der Lauchöle in der Epidermis, in den Leitbündelscheiden, aber nicht in den Milchsaftschläuchen der Alliumarten zu suchen.

Gänzlich unbekannt ist die chemische Natur des von HARTWICH[5]) in der Rinde von Scorodophloeus Zenkeri (Leguminose) aufgefundenen schwefelhaltigen N-freien flüchtigen Stoffes.

Fünfundvierzigstes Kapitel: **Purinbasen.**

In ähnlicher Weise, wie im Tierreiche Purin- oder Xanthinbasen als wichtige Aufbau- und Spaltungsstoffe der Nukleine, aber andererseits auch als Abfallsprodukte des Stoffwechsels auftreten, unter welchen

1) F. W. SEMMLER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 434 (1892). — 2) SEMMLER, Lieb. Ann., Bd. CCXLI, p. 90 (1887). — 3) SEMMLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3530 (1890); Bd. XXIV, p. 78 (1891); Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 1 (1891). — 4) A. VOIGT, Jahrb. d. Hamburg. wiss. Anstalt, Bd. VI (1889), Sep. — 5) C. HARTWICH, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 146.

letzteren die Harnsäure weit verbreitet im Tierreiche auftritt und in manchen Tierklassen als Haupt-Endprodukt des Stickstoff-Kreislaufes im Organismus anzusehen ist, treffen wir ebenso im Pflanzenreiche die Xanthinderivate nicht nur als Zellkernbestandteile an, sondern öfters auch als Endprodukte des Stickstoff-Stoffwechsels in den verschiedensten Organen. Die Zahl der aus dem Pflanzenreiche in dieser biologischen Rolle vorkommenden Basen ist eine sehr bedeutende: die wichtigsten sind die methylierten Xanthine: Monomethylxanthin, Theobromin, Theophyllin und Koffein, wahrscheinlich ist auch Adenin und Hypoxanthin hier zu nennen, von denen das letztere übrigens in kleiner Menge einen normalen Harnbestandteil bei Mensch und Hund darstellt[1]; eine Reihe von Stoffen, wie Vernin, Vicin, Convicin und andere, sind noch zu wenig erforscht, und man dürfte noch nicht alle Substanzen dieser Gruppe. welche im Pflanzenorganismus gebildet werden können, zurzeit kennen gelernt haben.

Wie E. FISCHER[2]) in einer Reihe bewunderungswürdiger Arbeiten dargelegt hat, lassen sich alle mit der Harnsäure und ihren Verwandten in Beziehung stehenden Basen als Derivate des „Purins", einer anfangs hypothetischen, später wirklich dargestellten Base, auffassen. In dem Purin:

```
N = CH
|    |
HC   C—NH
||   ||    >CH
N —C——N
```

welches zwei Harnstoffreste an eine ungesättigte dreigliedrige Kohlenstoffkette geknüpft enthält, nimmt FISCHER folgenden „Kohlenstoffkern", den „Purinkern" an, in welchem die Kohlenstoffatome nachstehende Nummerfolge erhielten:

```
(1) N—(6) C
    |     |
(2) C  (5) C—(7) N
    |     |        >(8) C
(3) N—(4) C—(9) N
```

Die rationelle Benennung der abgeleiteten Basen lautet, unter Beifügung deren Formelbilder, dann wie folgt:

```
CH3·N—CO
    |   |
   OC   C—N·CH3      (1, 3, 7) Trimethyl (2,6) Dioxypurin: Koffein
    |   ||     >CH
CH3·N—C——N

   HN—CO
    |   |
   OC   C—N·CH3      (3, 7) Dimethyl (2,6) Dioxypurin: Theobromin
    |   ||      CH
CH3·N—C—N
```

1) SALOMON, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XI, p. 410 (1887). — 2) E. FISCHER, Zusammenfassung der Hauptresultate in Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 436 (1899) und Synthesen i. d. Purin u. Zuckergruppe, 1903.

```
CH3·N—CO
     |    |
   OC   C—NH
     |    ||     \
CH3·N—C—N  CH
```

(1, 3) Dimethyl (2,6) Dioxypurin: Theophyllin

```
   HN - CO
     |    |
   OC   C—NH
     |    ||     CH
CH3·N—C—N⁄
```

(3) Monomethyl (2,6) Dioxypurin: Methylxanthin

```
HN—CO
 |    |
OC  C—NH
 |    ||    \CH
HN—C—N/
```

(2, 6) Dioxypurin: Xanthin

```
HN—CO
 |    |
HC  C—NH
 ||   ||    CH
 N—C—N/
```

(6) Oxypurin: Hypoxanthin

```
HN—CO
 |    |
OC  C—NH
 |    ||     CO
HN—C—NH
```

(2, 6, 8) Trioxypurin: Harnsäure (im Pflanzenreiche noch nicht nachgewiesen)

```
 N = C·NH2
 |      |
HC    C—NH
 ||     ||   \CH
 N — C—N/
```

(6) Aminopurin: Adenin

```
     N—CO
      |    |
NH2·C   C—NH
      ||    ||   \CH
     N—C—N/
```

(2) Amino (6) Oxypurin: Guanin

Die Purinbasen finden sich vor allem in Pflanzenorganen, welche reichlich Eiweiß bilden oder verbrauchen: im Samennährgewebe, in jungen Blättern, in Sproßspitzen, und es werden durch diese Lokalisation Beziehungen zum Eiweißstoffwechsel gewiß nahegelegt. Ob wir das Recht haben, an den Nukleinstoffwechsel speziell zu denken, wenn wir die Bildung der Purinbasen physiologisch verständlich machen wollen, sei noch dahingestellt, wenngleich auch die analoge bezüglich der Entstehung der Harnsäure im Tierorganismus als „Kernzerfallsprodukt" geäußerte Ansicht in neuester Zeit an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat. Die bezüglich der physiologischen Bedeutung pflanzlicher Purinbasen experimentell aufgefundenen Tatsachen und die Deutungen derselben mögen bei Behandlung der einzelnen Basen selbst ihre Besprechung finden.

Das Koffein oder (1, 3, 7) Trimethylxanthin, der wirksame Stoff zahlreicher narkotischer Genußmittel aus dem Pflanzenreiche, hat eine größere Verbreitung bei Pflanzen aus verschiedenen Phanerogamen-

gruppen. Nachdem sich bereits SÉGUIN[1]) und BRUGNATELLI[2]) bemüht hatten, das wirksame Prinzip des Coffeasamens ausfindig zu machen, gelang es 1820 zuerst RUNGE[3]) die „Kaffeebase" darzustellen. Im Teeblatt wies OUDRY[4]) das „Thein" als wirksamen Stoff 1827 nach, welcher 1838 durch MULDER[5]) als identisch mit Koffein erkannt wurde, nachdem bereits BERZELIUS die einschlägige Vermutung geäußert hatte. In den Früchten der Paullinia sorbilis wies MARTIUS[6]) das Guaranin nach, dessen Identität mit Koffein BERTHEMOT und DECHATELUS[7]) erkannten. STENHOUSE[8]) fand das Koffein in den grünen Teilen von Ilex paraguariensis St. Hil., später[9]) auch in den Coffeablättern. 1865 entdeckte ATTFIELD[10]) reichlichen Koffeingehalt in den Samen von Cola acuminata. Neben Theobromin ist eine kleinere Menge Koffein in den alkaloidhaltigen Teilen von Theobroma Cacao stets enthalten [SCHMIDT[11]), DEKKER[12])]. Von anderen Vorkommnissen ist noch zu erwähnen das Koffein in den Blättern von Ilex Cassine (caroliniana) [VENABLE[13])], während bei Ilex Aquifolium, opaca und anderen Arten noch kein Koffein gefunden wurde[14]); ferner in den Samen von Sterculia platanifolia L. (SHIMOYAMA) und angeblich auch in der brasilianischen Neea theifera Oerst. (Nyctaginaceae). In den als Roborans gebräuchlichen Blättern von Catha edulis ist nach PAUL[15]) Koffein nicht enthalten, und ebenso untersuchten HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN[16]) die Blätter der Rubiacee Psathura angustifolia, in denen KOBERT einen koffeinartigen Bestandteil vermutet hatte, auf Xanthinbasen ohne Erfolg. Sehr bemerkenswert ist das von BERTRAND[17]) sichergestellte Fehlen von Koffein in den Samen von Coffea Humblotiana, welches zeigt, daß die Verhältnisse des Koffeins im Stoffwechsel ganz nahestehender Arten sehr verschieden liegen können. Thea japonica ist, wie STENHOUSE[18]) schon nachwies, ebenfalls koffeinfrei.

Das Koffein, sowie das nahestehende Theobromin scheint, wie KNEBEL[19]), HILGER[20]) und LAZARUS[21]) zuerst hervorhoben, nicht als freie Xanthinbase in den Samennährgeweben von Cola und Theobroma vorzukommen, sondern der native Stoff dürfte ein leicht spaltbares

1) A. SÉGUIN, Ann. chim., Tome XCII, p. 1 (1814). — 2) L. BRUGNATELLI, Ann. chim., Tome XCV, p. 299 (1815). — 3) RUNGE, Phytochem. Entdeckungen (1820), p. 144; Schweigg. Journ., Bd. XXXI, p. 308; PELLETIER, Journ. pharm. (2), Bd. XII, p. 229; C. H. PFAFF, Schweigg. Journ., Bd. LXI, p. 487 (1831). Zusammensetzung des Koffeins: PFAFF, KIEL u. LIEBIG, Ann. chim. phys. (2), Tome XLIX, p. 303 (1832). — 4) OUDRY, Mag. Pharm., Bd. XIX, p. 49; GÜNTHER, Journ. prakt. Chem., Bd. X, p. 273 (1837). — 5) G. J. MULDER, Pogg. Ann., Bd. XLIII, p. 161 (1838); Journ. prakt. Chem., Bd. XV, p. 280 (1838); JOBST, Lieb. Ann., Bd. XXV, p. 63. — 6) MARTIUS, Lieb. Ann., Bd. XXXVI, p. 93. — 7) BERTHEMOT u. DECHATELUS, Journ. pharm., Bd. XXVI, p. 514; Berzelius Jahresber., Bd. XXI, p. 322 (1842). — 8) STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. XLV, p. 366; Bd. XLVI, p. 227 (1843). — 9) STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. LXXXIX, p. 244 (1854). — 10) J. ATTFIELD, Pharm. Journ. Tr. (2), Tome VI, p. 457 (1865). — 11) E. SCHMIDT, Lieb. Ann., Bd. CCXVII, p. 306; Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1383 (1883); Arch. Pharm., Bd. CCXXI, p. 675 (1883). — 12) J. DEKKER, Rec. trav. chim. Pays-Bas, Tome XXII, p. 142 (1903). — 13) VENABLE, Just bot. Jahresber., 1888, Bd. I, p. 56; HALE, U. S. Agric. Departm., 1893; Just Jahresber., 1893, Bd. II, p. 460. — 14) E. SCHMIDT, Zeitschr. f. Naturwiss. (4), Bd. II, p. 478 (1883); VENABLE, l. c. — 15) B. H. PAUL, Pharm. Journ. Tr., Tome XVII, p. 1009 (1887). — 16) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Apothek.-Ztg., Bd. XV, p. 319 1900). — 17) G. BERTRAND, Compt. rend., Tome CXXXII, p. 161 (1901). — 18) J. STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. XLV, p. 366 (1843). — 19) KNEBEL, Chem. Centr., 1891, Bd. I, p. 602. — 20) HILGER, Pharm. Ztg., Bd. XXXVIII, p. 511 (1893); Apoth.-Ztg., Bd. VII, p. 469. — 21) W. LAZARUS, Dissert. Erlangen, 1893; Bot. Centr., Bd. LVI, p. 296.

Glykosid sein, welches in Koffein (resp. Theobromin), Traubenzucker und eine gerbstoffartige Substanz („Kolarot“, „Kakaorot“) zerfällt. Da die Kakaosamen für den Handel einem Fermentationsprozesse unterworfen werden [1]), und die Kolasamen ebenfalls in dem Zustande, in welchem das Handelsprodukt vorliegt, gewiß nicht mehr die natürliche Zusammensetzung zeigen, ist es nicht zu verwundern, daß die erwähnten Angaben mehrfach nicht bestätigt wurden [KNOX und PRESCOTT [2])]. SCHWEITZER [3]) hat frische Kolanüsse und frische Kakaosamen untersucht und berichtet, daß es ihm gelungen sei, aus beiden Materialien ein Koffein abspaltendes Glykosid (Kolanin, Kakaonin), sowie ein auf diese Substanzen wirksames Enzym darzustellen. Das Kolanin soll bei der Säurehydrolyse 3 Äqu. Glukose und 1 Äqu. Koffein-Theobromin (20 Proz. Theobromin, 80 Proz. Koffein) liefern, und außerdem unlösliches Kolarot. Vielleicht hat das Kolanin die Gesamtformel $C_{40}H_{56}N_4O_{21}$ und zerfällt unter Aufnahme von $4\,H_2O$ in 1 Äqu. Kolarot $C_{14}H_{13}(OH)_5$, 3 Äqu. Zucker und 1 Äqu. Xanthinbase. Nach BERNEGAU [4]) ist das Kolarot den Phlorogluciden zuzurechnen. Über die Enzyme des Kolasamens haben noch CARLES [5]) und KILMER [6]) berichtet. Doch bedarf die angebliche Koffeinverbindung und das auf dieselbe einwirkende Enzym einer erneuten Untersuchung an möglichst frischem Material in den Tropen, ehe die Existenz des „Kolanin“ als feststehend angesehen werden kann.

Wie schon STENHOUSE und HEYNSIUS [7]) gezeigt haben, läßt sich das Koffein selbst aus dem getrockneten Material durch Sublimation unzersetzt gewinnen, und man kann diese Probe, wie in neuester Zeit KLEY [8]) und NESTLER [9]) dargelegt haben, mit Vorteil zum Nachweise des Koffeins auch bei kleinen Stückchen oder Schnitten von Untersuchungsmaterial anwenden, welche man zwischen zwei Uhrschalen erhitzt. MOLISCH [10]) benutzte zum mikrochemischen Nachweise des Koffeins Einlegen der Schnitte in 3 Proz. $AuCl_3$; beim Eindunsten der Flüssigkeit schießen am Rande des Tropfens federartige Kristalle des salzsauren Koffein-Gold-Doppelsalzes an. Zweckmäßig wird man beide Proben kombinieren können. Die Sublimationstemperatur des Koffeins ist etwa 180°. Heißes Wasser löst 45,5 Teile Koffein, siedendes Chloroform 19 Teile [11]); dies sind die besten Lösungsmittel. Wässerige Koffeinlösungen reagieren neutral, doch gehört das Koffein, wie die anderen Xanthinbasen, zu den amphoteren Elektrolyten, und hat den Charakter einer schwachen schwerlöslichen Säure [12]). Nur die Doppelverbindungen mit starken Säuren sind beständig; gut kristallisierend sind ferner die Verbindungen mit Gold-, Platin-, und Quecksilberchlorid. Schon STENHOUSE entdeckte, daß das Koffein wie die Harnsäure, mit HNO_3 eingedampft und mit NH_3 befeuchtet,

1) Vgl. hierüber AX. PREYER, Centr. Bakt. (II), Bd. VIII, p. 715 (1902). — 2) J. W. T. KNOX u. A. B. PRESCOTT, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XIX, p. 63 (1896); Vol. XX, p. 34 (1897). Ferner G. FRANÇOIS, Journ. pharm., 1897. — 3) C. SCHWEITZER, Pharm. Ztg., Bd. XLIII, p. 380 (1898). — 4) L. BERNEGAU, Chem.-Ztg., 1901, p. 861; Ber. pharm. Ges., Bd. VIII, p. 403 (1898). — 5) P. CARLES, Apoth.-Ztg., Bd. XV, p. 690 (1900). — 6) FR. B. KILMER, Just bot. Jahresber., 1894, Bd. II, p. 404. — 7) H. HEYNSIUS, Journ. prakt. Chem., Bd. XLIX, p. 317 (1850). — 8) P. KLEY, ref. Bot. Centr., Bd. LXXXIX, p. 152 (1902); Rec. trav. chim. Pays-Bas (2), Tome V, p. 344 (1901). Vgl. auch BEHRENS, Mikrochem. Analyse (1897), Bd. IV, p. 15. — 9) A. NESTLER, Zeitschr. Untersuch. Nahr.- u. Genußm., Bd. IV, p. 289 (1901); Bd. V, p. 245 (1902); Bd. VI, Heft 9 (1903); Ber. bot. Ges., Bd. XIX, p. 350 (1901). — 10) MOLISCH, Histochemie der pflanzl. Genußmittel, Jena 1891. — 11) A. COMAILLE, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1590 (1875). — 12) Vgl. über diese Verhältnisse TH. PAUL, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 49 u. 81 (1901).

die purpurrote „Murexidreaktion“ gibt[1]); STENHOUSES „Nitrothein“ ist Dimethylparabansäure $CO\left\langle\begin{matrix}N\cdot CH_3-CO\\ \quad\quad |\\ NCH_3-CO\end{matrix}\right.$ oder Cholestrophan, welche bei Oxydation von Koffein mit Salpetersäure entsteht. Theobromin gibt, wie MALY und HINTEREGGER[2]) fanden, ganz analog Monomethylparabansäure. E. FISCHER[3]) zeigte, daß das Koffein bei Behandlung mit Chlor in Analogie mit der Harnsäure, die Alloxan und Harnstoff liefert, Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff entstehen läßt. Schließlich gelang es FISCHER[4]), durch Erhitzen der Xanthin-Bleiverbindung mit Methyljodid das Xanthin zu methylieren und zu zeigen, daß das Trimethylxanthin, welches man so erhält, mit Koffein identisch ist. In einer Reihe weiterer interessanter Synthesen gelang es FISCHER[5]), die schon erwähnte Konstitution des Koffeins, die auf spekulativem Wege schon 1875 von MEDICUS[6]) erschlossen worden war, experimentell zu beweisen.

Von den außerordentlich zahlreichen Methoden, welche zur quantitativen Bestimmung des Koffein in Drogen angegeben worden sind[7]) und welche sich meist der Extraktion der Base mittelst Chloroform bedienen, sind nach den letzten Untersuchungen von GADAMER[8]) und KATZ[9]) die von KELLER[10]) und BEITTER[11]) angegebenen Verfahren die besten. Nach der von KATZ vorgeschlagenen Modifikation des BEITTERschen Verfahrens schüttelt man 10 g Drogenpulver 30 Minuten lang mit 200 g Chloroform und 5 g NH_3, filtriert die Lösung durch ein SANDERsches Cigarettenfilter, dunstet 150 g des erhaltenen Filtrates ab, löst den Rückstand in Äther (5 ccm), fügt 20 ccm 0,5-proz. HCl hinzu und kocht den Äther auf dem Wasserbade ab und filtriert die wässerige Lösung nach dem Erkalten. Kölbchen und Filter wäscht man mit 0,5 Proz. HCl nach und zieht die vereinigten Lösungen 2 Stunden lang im Extraktionsapparat mit Chloroform aus. Die Chloroformlösung wird abgedunstet und der Rückstand als Koffein gewogen. Für Paraguaythee, wo die anderen

1) Zur Konstitution des Murexid vgl. M. SLIMMER u. J. STIEGLITZ, Amer. Chem. Journ., Vol. XXXI, p. 661 (1904); O. PILOTY, Lieb. Ann., Bd. CCCXXXIII, p. 22 (1904); R. MÖHLAU, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 2686 (1904). — 2) R. MALY u. F. HINTEREGGER, Monatsh. Chem., Bd. III, p. 85; Bd. I, p. 138; Bd. II, p. 87, 126; Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 723, 893 (1881). — 3) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 637, 1905 (1881); Bd. XV, p. 29 (1882); Lieb. Ann., Bd. CCXV, p. 253 (1882). — 4) FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 453 (1882). — 5) FISCHER u. L. ACH, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 3135 (1895); Bd. XXX, p. 549, 564, 3010; Bd. XXXI, p. 1980; Bd. XXXII, p. 469. Weitere Synthesen: W. TRAUBE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 3035 (1900). — 6) MEDICUS, Lieb. Ann., Bd. CLXXV, p. 243 (1875). — 7) Literatur: A. COMAILLE, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1590 (1875); CAZENEUVE u. CAILLOL, ref. Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 494 (1877); MARKOWNIKOFF, ibid., Bd. IX, p. 1312 (1876); LEGRIP u. PETIT, Bull. soc. chim., Tome XXVII, p. 290 (1877); PATROUILLARD, Chem. Centr., 1880, p. 427; SHIMOYAMA, Just. bot. Jahresber., 1885, Bd. I, p. 50; BOCHEFONTAINE, ibid.; PAUL u. COWNLEY, Pharm. Journ. Tr., Tome XVII, p. 565 (1887); GRANDVAL u. LAJOUX, Chem. Centr., 1893, Bd. II, p. 166; JUCKENACK u. HILGER, Forschungsberichte über Lebensmittel, Bd. IV, Heft 6 (1897), p. 145 u. 49; FORSTER u. RIECHELMANN, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 1259; TASSILY, Bull. soc. chim. (3), Tome XVII, p. 761 (1897); SPENCER, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 438; KELLNER, Landw. Versuchst., Bd. XXXIII, p. 373 (1887); ALLEN, Chem. Centr., 1892, Bd. II, p. 917; WARIN, Journ. pharm. chim. (6), Tome XV, p. 373 (1902); BALLAND, Journ. pharm. chim. (6), Tome XX, p. 543 (1904). — 8) J. GADAMER, Apoth.-Ztg., 1898, p. 678; Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 58 (1899). — 9) J. KATZ, Naturforsch.-Ges. Karlsbad, 1902, Bd. II (2), p. 664; Ber. pharm. Ges., Bd. XII, p. 250 (1902). — 10) C. C. KELLER, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 1134. — 11) A. BEITTER, Ber. pharm. Ges., Bd. XII, p. 339 (1901); Verhandl. Ges. Naturf. Hamburg, 1901, II, 2 p. 626.

Methoden gänzlich versagen, muß eine Modifikation zur Reinigung des Koffeins angebracht werden. Da nicht alle Methoden gleichwertige Resultate liefern, sind auch die in der Literatur vielfach angeführten Zahlen für den Koffeingehalt verschiedener Pflanzenteile und Drogen nicht als unbedingt sicher hinzunehmen. Den Angaben von BEITTER seien folgende Zahlen entnommen:

Coffea arabica	Grüne Samen	1,22 Proz. der Trockensubstanz an Koffein
	Holz	Spuren
	Wurzel	koffeinfrei
	Alte Blätter	1,26 Proz.
	Junge „	1,42 „
	Stammrinde	koffeinfrei
	Reife Früchte	1,00 „
	Halbreife „	1,30 „
	Junge „	1,02 „
Coffea liberica	Junge Blätter	0,52 „
	Halbreife Früchte	0,44 „
	Reife „	0,76 „
	Alte Blätter	koffeinfrei
	Stammrinde, Astrinde, Holz und Wurzel koffeinfrei	
Thea chinensis	Reife und unreife Früchte:	Spuren Koffein
	Junge Blätter	2,12 Proz.
	Alte „	1,22 „
	In den Wurzeln kein Koffein, in den holzigen Ästen sehr wenig.	
Thea assamica	Junge Blätter	2,48 Proz.
	Alte „	1,66 „
Ilex paraguariensis	Getrocknete Blätter	1,28 „
Paullinia sorbilis	Samen:	4,24 „
Cola acuminata	Samen: Gesamtkoffein	1,24 „
	Freies Koffein	1,02 „
	Gebundes „	0,22 „

Die Analysen von ROMBURGH und LOHMANN [1]) beanspruchen wegen ihrer Anfertigung in den Tropen selbst weitergehendes Interesse. Diese Autoren geben an für:

		°/₀ Koff.
Coffea arabica	Junge Blätter	1,6
	Erwachsene „	1,1
Coffea liberica	Junge Blätter	0,6
	Erwachsene „	0,0
	Samen	1,3
	Wurzelrinde	0,0
Coffea arabica	Junge Stengel	0,6
	Alte noch grüne Zweige	0,2
Coffea liberica	Petala	0,3
	Grünes Perikarp	Spur
	Unreife Samen	1,2
	Rotes Perikarp	Spur
	Reife Samen	1,3
Coff. liberica	Tegumente d. Sam.	Spur
	Junge Blätter	0,9
	Junge Stengel	1,1
	Rinde	Spur
Thea chinensis	Petala	0,8
	Grüne Kelchblätter	1,5
	Grünes Perikarp	0,6
	Samen	0,0
	1. u. 2. Blatt der Knospe	3,4
	5. u. 6. „ „ „	1,5
	Stengel zwisch. 5. u. 6. Bl.	0,5
	Haare von jungen Blättern	2,2

1) P. VAN ROMBURGH u. C. E. F. LOHMANN, Verslag s'Lands Plantentuin, 1896. Vgl. auch CLAUTRIAU, Anm. 1, p. 246.

Bezüglich des von diesen Forschern ausgearbeiteten Bestimmungsverfahrens von Koffein in Teeblättern, welches später auch CLAUTRIAU [1]) benutzte, sei auf das Original verwiesen.

Hinsichtlich der Theasamen ist die Angelegenheit des Koffeingehaltes noch nicht aufgeklärt. Wie die Verfasser der angeführten Analysen, fanden auch CLAUTRIAU [1]) sowie SUZUKI [2]) im reifen Theasamen kein Koffein und sahen das Alkaloid erst während der Keimung auftreten. Hingegen fanden BOORSMA [3]) und NESTLER [4]) in dem von ihnen untersuchten Samenmaterial Koffein, und zwar in Kotyledonen und Samenschalen; nach NESTLER ist jedoch das Samenalkaloid nicht durch direkte Sublimation, sondern erst durch Sublimation des Chloroformextraktes zu gewinnen, ein Verhalten, welches vielleicht durch Bindung des Koffeins durch Produkte der trockenen Destillation zu erklären wäre. In den Achsenteilen von Thea ist nach NESTLER der Sitz des Alkaloides in der Rinde, nicht im Holze zu suchen. Die Mesophyllzellen enthalten nach NESTLER sicher Koffein, und nicht nur die Epidermiszellen, wie SUZUKI behauptet hatte.

Die erste systematische Untersuchung zur Aufklärung der physiologischen Rolle des Koffein unternahmen KELLNER, MAKINO und OGASAWARA [5]) an den Blättern des japanischen Teestrauches. Das Resultat war im allgemeinen, daß die jungen Blätter relativ am meisten an Thein, wie an Eiweiß und Amiden enthalten, während in den alten Blättern nur wenig Alkaloid und Amid-N gefunden wird. Die erhaltenen Zahlen waren in tabellarischer Übersicht:

	In Prozenten der Trockensubstanz					
	Rohprotein	Koffein	Gesamt-N	Eiweiß-N	Koffein-N	Amid-N
Junge Blätter am 15. Mai	30,64	2,85	4,91	3,44	0,81	0,66
„ „ „ 30. „	24,25	2,80	3,88	2,77	0,79	0,32
„ „ „ 15. Juni	22,83	2,77	3,65	2,73	0,78	0,14
„ „ „ 30. „	21,02	2,59	3,37	2,43	0,73	0,21
„ „ „ 15. Juli	20,06	2,51	3,21	2,31	0,71	0,21
„ „ „ 30. „	19,96	2,30	3,19	2,25	0,65	0,29
„ „ „ 15. Aug.	19,05	2,30	3,05	2,28	0,65	0,12
„ „ „ 30. „	18,58	2,22	2,91	2,19	0,63	0,16
„ „ „ 15. Sept.	18,27	2,05	2,93	2,27	0,59	0,08
„ „ „ 30. „	18,15	2,06	2,91	2,39	0,58	.
„ „ „ 15. Okt.	17,91	1,83	2,87	2,45	0,52	.
„ „ „ 30. „	17,98	1,79	2,88	2,35	0,51	0,02
„ „ „ 15. Nov.	17,70	1,30	2,83	2,30	0,37	0,16
„ „ „ 30. „	17,14	1,00	2,74	2,35	0,28	0,11
Alte Blätter „ 15. Mai	16,56	0,84	2,67	2,43	0,23	0,01

In Prozenten des Gesamtstickstoffes betrug am

der	15. Mai	30. Mai	15. Juni	30. Juni	15. Juli	30. Juli	15. Aug.	30. Aug.	15. Sept.	30. Sept.	15. Okt.	30. Okt.	15. Nov.	30. Nov.	15. Mai
Eiweiß-N	70,1	71,4	74,8	72,2	71,4	70,5	74,7	73,5	77,2	80,1	81,8	81,6	81,2	85,5	91,4
Koffein-N	16,5	20,4	21,4	21,6	22,1	20,4	21,3	21,1	20,1	19,9	18,1	17,7	13,1	10,2	8,6
Amid-N	13,4	8,2	3,8	6,2	6,5	9,1	4,0	5,4	2,7	.	.	0,7	5,7	4,0	.

Von diesen Zahlen hat besonders die letztangeführte Tabelle Interesse, weil sie vor Augen führt, daß die Koffeinproduktion dem Reichtum der

1) G. CLAUTRIAU, Nature et signification des Alcaloïdes végétaux, Bruxelles 1900. — 2) SUZUKI, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. IV, p. 289, 297 (1901). — 3) BOORSMA, Chem. Centr., 1891, Bd. II, p. 489. — 4) A. NESTLER, Jahresber. Verein. f. angew. Bot., 1903, p. 54. — 5) O. KELLNER, MAKINO u. OGASAWARA, Landw. Versuchst., Bd. XXXIII, p. 370 (1887).

Blätter an Amid-N nicht parallel geht. Wenn auch mit steigendem Eiweißgehalte der Blätter der Koffeingehalt wächst, so wird KELLNERS Meinung, daß vielleicht das Koffein eine ähnliche Funktion habe, wie die Amide, durch die gegebenen Zahlen nicht bewiesen, sondern es läßt sich nur angeben, daß mit steigendem Eiweißgehalte auch das Koffein an Menge zunimmt. Auch aus den oben mitgeteilten Analysen von ROMBURGH und LOHMANN ergibt sich, daß die eiweißreichsten Organe im allgemeinen am reichsten an Koffein sind. Die Angaben von HECKEL[1]), wonach bei der Keimung von Coffea und Cola das Koffein der Samen verschwinde und als Reservestoff zu betrachten sei, hat CLAUTRIAU widerlegt; es findet im Gegenteil bei der Keimung eine Vermehrung statt. Nach den Erfahrungen von CLAUTRIAU und SUZUKI ist diese Koffeinvermehrung bei Coffea- und Theakeimlingen im Dunklen und im Licht zu konstatieren, und verläuft ungefähr in beiden Fällen gleich. Während zweiwöchentlicher Verdunklung von Coffeapflanzen war in CTAUTRIAUS Versuchen keine Abnahme an Koffein zu beobachten. Hingegen ergab sich bei geringelten Zweigen oberhalb der Ringelwunde eine Verminderung des Koffeingehaltes, bei Thea noch prägnanter als bei Coffea.

Geringelte Zweige von Coffea enthielten 32,93 Proz. Trockensubstanz und 0,68 Proz. Koffein, während normale Zweige 27,77 Proz. Trockensubstanz und 0,97 Proz. Koffein ergaben. Geringelte Zweige von Thea enthielten 0,86 Proz., nicht geringelte Zweige 1,37 Proz. Koffein, während der Gesamt-N 1,94 Proz. und der Eiweiß-N 32,5 Proz. bei geringelten Zweigen und 2,68 Proz. resp. 51,5 Proz. bei Kontrollezweigen ausmachte. Auch in Zweigen, denen CLAUTRIAU die jüngsten Spitzen entfernt hatte, zeigte sich Verminderung des Koffeingehaltes. Wurden die geringelten Zweige im Dunkeln gehalten, so ergab sich im Gegensatze oberhalb der Ringelwunde eine Koffeinvermehrung, die noch ansehnlicher ausfiel, wenn die Assimilationsbehinderung statt durch Verdunklung durch CO_2-Entziehung bewerkstelligt wurde. Bei allen diesen Versuchen nahm der Eiweiß-N in den geringelten Objekten merklich ab. Bei der Keimung der Theasamen verfolgte CLAUTRIAU die Koffeinbildung; er fand in 10-tägigen Lichtkeimlingen 0,62 Proz. Koffein, in deren Kotyledonen 0,013 Proz., während Dunkelkeimlinge von gleichem Alter 0,77 Proz. Koffein, hiervon nur Spuren in den Kotyledonen aufwiesen. Versuche mit Zweigen, die in Wasser gestellt waren, ergaben keine nennenswerte Verminderung des Koffeingehaltes, und Darreichung von Ammoniumnitrat ließ keine bestimmte Wirkung erkennen. CLAUTRIAU's Meinung, daß das Koffein bei der Oxydation von Eiweißstoffen im Atmungsprozesse als Eiweißabbauprodukt entstehe, läßt sich aus seinen Versuchen allerdings nicht mit der nötigen Sicherheit ableiten und man kann den vorgebrachten Tatsachen nur entnehmen, daß das Koffein in unverkennbarer Beziehung zum Eiweißstoffwechsel steht und sich in seiner Bedeutung den „plastischen N-haltigen Materialien“, den Aminosäuren, durchaus nicht anschließt. Daß das Koffein nicht unter allen Umständen ein unbewegliches Endprodukt des Stoffwechsels darstellen muß, hat CLAUTRIAU bereits betont, und seitdem haben ferner auch TH. und C. J. WEEVERS[2]) beobachtet, daß gelb verfärbte Thee- und Kaffeeblätter, letztere nach

1) HECKEL, Compt. rend., Tome CX, p. 88 (1890). Auch GAUCHER, De la cafeïne, Montpellier 1895. — 2) TH. WEEVERS u. C. J. WEEVERS DE GRAAFF, Akad. van Wetenschappen, Amsterdam, 27. Oktober 1903.

Hemileia-Infektion koffeinfrei werden, und diese Autoren erklären sich auch aus einer Reihe anderer Gründe (Abnahme des Koffeins beim Älterwerden von Blättern und Sprossen u. a.) dafür, daß das Koffein ein intermediäres, und kein Endprodukt des Stoffwechsels sei. Es stehen also noch viele wichtige Fragen in der Physiologie des Koffeins offen, die vielleicht durch die Feststellung einiger dem Koffein nahestehender Derivate in den koffeinhaltigen Organen eine bestimmtere Antwort erfahren werden; darüber ist aber noch nichts bekannt. Etwas verfrüht wäre es auch, dem Koffein etwa eine Bedeutung als Zerfallsprodukt von Nukleinsäuren zuzuteilen, nachdem der Purinkern auf sehr verschiedene Weise aus Aminosäuren und Harnstoffresten entstehen kann, und nicht den „Nukleinbasen" unbedingt entstammen muß.

Das Theobromin scheint seltener vorzukommen als das Koffein. 1841 wurde es von WOSKRESSENSKY[1]) in den Kakaosamen zuerst nachgewiesen, deren Hauptalkaloid es neben Koffein darstellt; die käuflichen Kakaobohnen enthalten 1—2 Proz. Theobromin. Theobromin dürfte in den meisten Arten der Gattung Theobroma, und in den verschiedensten Organen dieser Pflanzen vorkommen. HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN[2]) gaben von der Kolanuß einen geringen Theobromingehalt an; nach DEKKER[3]) ist in jungen Kolablättern mehr Theobromin als Koffein vorhanden. Ob es ZÖLLER und LIEBIG[4]) mit Theobromin aus Teeblättern zu tun hatten, muß dahingestellt bleiben, da Verwechselungen mit anderen damals noch nicht bekannten Purinbasen des Teeblattes nicht ausgeschlossen sind. In neuerer Zeit hat jedoch KRÜGER[5]) die Existenz einer Verbindung von Adenin mit Theobromin im Teeblätterextrakt angegeben. HILGER[6]) hat die Vermutung geäußert, daß das Theobromin mindestens partiell in glykosidischer Form im Kakaosamen gebunden vorkomme. Das Glykosid solle bei der Spaltung durch verdünnte Säuren und durch ein im Samen vorkommendes Enzym (auch kochendes Wasser soll die Spaltung bereits bewirken) zerfallen in Traubenzucker, Kakaorot und ein Gemenge von Koffein und Theobromin; das Kakaoglykosid ist nach HILGER in Alkokol und in sehr verdünnter Kalilauge löslich und durch Säuren aus der alkalischen Lösung fällbar. SCHWEITZER[7]) gibt dem Kakaonin die Formel $C_{60}H_{86}O_{15}N$; unter Aufnahme von 8 H_2O soll das Glykosid 1 Äqu. Kakaorot $C_{17}H_{12}(OH)_{10}$, 6 Äqu. Glukose und 1 Äqu. Theobromin bei der Hydrolyse liefern. Die Menge des erhaltenen Koffein verhielt sich zur Theobrominmenge wie 3 : 1000. Weitere bestätigende Untersuchungen über diese Theobrominverbindung sind jedoch noch abzuwarten.

Die Darstellung des Theobromin aus entfetteten gepulverten Kakaosamen kann in analoger Weise mittelst Chloroformextraktion erfolgen, wie die Gewinnung des Koffein. Theobromin ist etwa zu 1 Proz. in heißem Chloroform und zu 0,75 Proz. in siedendem Wasser löslich, also beträchtlich weniger als Koffein. STRECKER[8]) bewies zuerst, daß Theobromin durch Methylierung in Koffein übergeführt werden kann. E. FISCHER[9])

1) A. WOSKRESSENSKY, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIII, p. 394 (1841); Lieb. Ann., Bd. XLI, p. 125 (1842). Ferner über Theobromin K. E. GLASSON, Lieb. Ann., Bd. LXI, p. 335 (1847). — 2) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Journ. chim. pharm. (5), Tome VIII, p. 177. — 3) J. DEKKER, Just bot. Jahresber., 1902, Bd. II, p. 14. — 4) ZÖLLER u. LIEBIG, Lieb. Ann., Bd. CLVIII, p. 180 (1871). — 5) M. KRÜGER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXI, p. 274 (1895). — 6) A. HILGER, Apoth.-Ztg., Bd. VII, p. 469 (1892). — 7) C. SCHWEITZER, Pharm. Ztg., Bd. XLIII, p. 380 (1898). — 8) STRECKER, Lieb. Ann., Bd. CXVIII, p. 170 (1861). Dann E. SCHMIDT u. H. PRESSLER, Lieb. Ann., Bd. CCXVII, p. 287 (1883). — 9) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 32, 453; Lieb. Ann., Bd. CCXV. p. 303, 311 (1882).

zeigte 1882, daß Theobromin bei Oxydation mit feuchtem Chlorgas Monomethylalloxan und Monomethylharnstoff liefert; daß ferner Xanthin bei der Methylierung Theobromin gibt. War damit die Natur des Theobromin als Dimethylxanthin sichergestellt worden, so erbrachte FISCHERS[1]) Synthese des Theobromins aus der (3,7) Dimethylharnsäure den ausstehenden Beweis, welche Stellung den Methylgruppen im Konstitutionsschema des Theobromin anzuweisen ist.

Auch über die quantitative Bestimmung des Theobromin existiert eine große Literatur, die sich fast ausschließlich auf die Theobrominbestimmung in den Kakaopräparaten des Handels bezieht. So wurden Methoden angegeben von WOLFRAM[2]), LEGLER[3]), SÜSS[4]), BECKURTS[5]), EMINGER[6]), MAUPY[7]), doch liefern dieselben meist keine reinen Theobrominpräparate. Nach DEKKER[8]) empfiehlt es sich, um reines Theobromin aus Kakaopulver zu gewinnen, 10 g des Materials mit 5 g MgO und 300 Wasser eine Stunde lang am Rückflußkühler zu kochen, das Filtrat abzudampfen und den Rückstand mit Chloroform auszukochen. Hierbei gewinnt man das begleitende Koffein mit. Vom Koffein läßt sich das Theobromin unschwer trennen, indem man nach EMINGER mittelst Tetrachlorkohlenstoff, in welchem das Theobromin unlöslich ist, oder nach DEKKER mit dem gleichen Resultate durch Benzol das Koffein extrahiert. 50 ccm Benzol lösen höchstens 0,5 mg Koffein mit auf. EMINGER fand in verschiedenen Handelssorten von Kakaosamen 0,05 bis 0,36 Proz. Koffein und 1,05 bis 2,07 Proz. Theobromin. Aus den Kakaoschalen gewann DEKKER 0,58 Proz. reines Theobromin. Andere Xanthinbasen als die beiden genannten wurden trotz Verarbeitung sehr großer Materialmengen nicht in Kakaosamen gefunden.

Die Physiologie des Theobromins wurde noch wenig berücksichtigt. In den erwähnten Studien von WEEVERS[9]) finden sich Angaben über das Vorkommen von Theobromin in den Blättern von Theobroma Cacao und Cola acuminata; danach führen nur junge Blätter diese Alkaloide (quantitative Angaben liegen noch nicht vor); alte Blätter von Theobroma enthalten nach WEEVERS nur Spuren, alte Blätter von Cola gar kein Theobromin oder Koffein. In physiologischer Hinsicht bietet das Theobromin den genannten Autoren zufolge ganz analoge Verhältnisse wie das Koffein. Dieselben Ergebnisse haben auch die Untersuchungen von DEKKER[10]) zutage gefördert. Nach den Bestimmungen dieses Autors ist am meisten Theobromin in den jüngsten Blättern vorhanden (0,55 Proz.), etwa halb so viel in mittelalten Blättern; alte Blätter führen nur Spuren von Theobromin. Junge Blätter von Cola enthalten nach DEKKER 0,15 Proz. Xanthinbasen, und zwar 0,049 Proz. Koffein und 0,101 Proz. Theobromin; alte Colablätter sind alkaloidfrei.

---

1) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXX (II), p. 1839 (1897); weitere Synthesen: FISCHER u. L. ACH, ibid., Bd. XXXI, p. 1980 (1898). — 2) G. WOLFRAM, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XVIII, p. 346 (1879). — 3) L. LEGLER, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 2938 (1882). — 4) P. SÜSS, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXXII, p. 57 (1893). — 5) H. BECKURTS, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 687 (1893). — 6) A. EMINGER, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 808. — 7) L. MAUPY, Journ. pharm. chim. (6), Tome V, p. 329 (1897). — 8) J. DEKKER, Rec. trav. chim. P. B., Tome XXII, p. 142 (1903); Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1217; 1903, Bd. I, p. 62; Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm., 1902; J. KATZ, Verhandl. Naturforsch.-Vers. Kassel, 1903, Bd. II, 1. Teil, p. 127. Vgl. auch FROMME, Apoth.-Ztg., Bd. XVIII, p. 593 (1903). Identitätsreaktionen von Theobromin: M. FRANÇOIS, Journ. pharm. chim. (6), Tome VII, p. 521 (1898). — 9) S. Anm. 2, p. 247. — 10) J. DEKKER, Just Jahresber., 1902, Bd. II, p. 14.

Das Theophyllin oder (1,3)Dimethylxanthin ist bisher nur aus den Blättern von Thea chinensis bekannt, aus welchen es KOSSEL[1]), der Entdecker dieser Base, 1888 zuerst darstellte. KOSSEL gewann das Theophyllin mit dem dasselbe in den Teeblättern begleitenden Xanthin aus der Fällung des wässerigen Blätterextraktes mit ammoniakalischer Silberlösung. Wenn man den Niederschlag mit warmer Salpetersäure behandelt, so geht Xanthin wie Theophyllin in Lösung und können durch Übersättigen mit NH_3 und nochmaligem Silbernitratzusatz gefällt werden. Vom Xanthin ist das Theophyllin durch seine größere Löslichkeit zu scheiden. Wie Theobromin gibt das Theophyllin, mit Jodmethyl behandelt, Koffein. Bei der Oxydation mit Chlor liefert es aber nicht Monomethylalloxan, sondern Tetramethylalloxantin, muß also beide Methylgruppen im Alloxankern enthalten. FISCHER und ACH[2]) bewiesen die Richtigkeit der von KOSSEL aufgestellten Konstitutionsformel durch die Synthese des Theophyllin aus (1,3)Dimethylharnsäure.

Von großem Interesse ist der von ALBANESE[3]) geführte Nachweis, daß in allen koffeinhaltigen Drogen (mit Ausnahme des Kakao) Koffein von Monomethylxanthin in kleiner Menge begleitet wird, und zwar handelt es sich um dasselbe (3) Methylxanthin, welches man als wichtiges intermediäres Abbauprodukt des Koffeins im tierischen Organismus kennt. Zum Nachweise des Methylxanthin benützte ALBANESE die Eigenschaft dieser Base, mit Baryt eine schwerlösliche Verbindung einzugehen. Das (3) Methylxanthin war schon früher durch FISCHER und ACH[4]) synthetisch dargestellt worden. Es geht durch Methylierung in Theophyllin über. Vielleicht ist dieses Methylxanthin im Pflanzenorganismus eine Vorstufe in der Bildung von Theophyllin und Koffein, und es wäre wichtig, durch Verarbeitung möglichst großer Materialmengen zu entscheiden, ob (3) Methylxanthin sowohl wie Theophyllin in koffeinhaltigen Organen allenthalben vorkommen. Da Kakao anscheinend (3) Methylxanthin nicht enthält, könnte man an das Vorkommen eines anderen Methylxanthin: (1) oder (7) Methylxanthin denken; die zwei letzteren Verbindungen kommen beide im menschlichen Harn vor[5]); das (7) Derivat ist als „Heteroxanthin" beschrieben.

Xanthin ist im Teeextrakt ebenfalls bereits nachgewiesen worden, und zwar von BAGINSKY[6]) und von KOSSEL[7]). Im Teeblätterextrakte entdeckte ferner KOSSEL[8]) auch das Vorkommen von Adenin, welches nativ darin enthalten ist. Die Darstellung dieser Base hat KRÜGER[9]) später eingehend studiert. Dieser Forscher hat nachgewiesen, daß Adenin in den Teeblättern als Theobrominverbindung vorkommt. Die von KRÜGER angegebene, dem Episarkin von BALKE[10]) ähnliche neue Base aus Teeblättern von der Zusammensetzung $C_4H_6N_3O$ ist nicht

1) A. KOSSEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 2164 (1888); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIII, p. 298 (1888). — 2) E. FISCHER u. L. ACH, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 3135 (1895). — 3) M. ALBANESE, Biochem. Centr., 1903, Ref. 228. Über das Schicksal des Koffein im Tierorganismus vgl. M. ALBANESE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 2280 (1899); M. KRÜGER u. P. SCHMIDT, ibid., p. 2677; M. KRÜGER, ibid., p. 2818 u. 3336; ALBANESE, Biochem. Centr., Bd. II, Ref. 1288 (1904). — 4) FISCHER u. ACH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 1896. — 5) Vgl. KRÜGER u. SALOMON, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXI, p. 169 (1895); Bd. XXIV, p. 380; Bd. XXVI, p. 367; Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 3665 (1900). — 6) A. BAGINSKY, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VIII, p. 395 (1884). — 7) KOSSEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIII, p. 298 (1888). — 8) KOSSEL, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 1928. Über Adenin: G. BRUHNS, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIV, p. 533 (1890). — 9) M. KRÜGER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXI, p. 274 (1895). — 10) BALKE, Journ. prakt. Chem., Bd. XLVII, p. 544 (1893).

weiter bekannt geworden. Das im Teeblätterextrakt gleichfalls vorgefundene Hypoxanthin soll nach KRÜGER nicht nativ vorgebildet sein, sondern während der Behandlung des Adenin mit Salpetersäure erst entstehen.

Die Harnsäure selbst ist bisher als Produkt des pflanzlichen Stoffwechsels nicht aufgefunden worden, doch ist es nicht ganz ausgeschlossen, daß man auch dieses Purinderivat noch im Pflanzenreiche konstatieren wird.

Für eine Anzahl von Stoffen ist es noch unbestimmt, ob sie in die Reihe der Purinbasen zählen oder nicht. Sehr zweifelhaft ist es, wohin das Coffearin, welches PALLADINO[1]) vom Kaffeesamen beschrieb, zu rechnen ist. Es hat die empirische Zusammensetzung $C_{14}H_{16}N_2O_4$, gibt die charakteristischen Alkaloidreaktionen und zeigt nicht das dem Koffein und Theobromin in den Reaktionen eigentümliche Verhalten. Erwähnt sei, daß nach MONARI und SCOCCIANTI[2]) unter den Röstungsprodukten der Kaffeesamen Pyridin zu erhalten ist, dessen Entstehungsursache noch aufgeklärt werden muß.

Von dem durch RITTHAUSEN[3]) in den Samen von Vicia sativa entdeckten Vicin hob der Entdecker selbst die Ähnlichkeit mit Harnsäurederivaten hervor. Das Vicin wurde auch in Vicia Faba, von LIPPMANN[4]) ferner im Rübensaft gefunden. RITTHAUSEN stellte es aus Wickensamen durch Extraktion des Materials mit verdünnter Salzsäure und Herstellen der Quecksilberverbindung dar; fast rein erhält man Vicin, wenn man das mittelst H_2SO_4-haltigem Wasser hergestellte Samenextrakt mit Kalkmilch sättigt, das Filtrat hiervon einengt und den Rückstand mit Alkohol auskocht. Das Vicin bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei 180° schmelzen und der Zusammensetzung $(C_8H_{15}N_3O_6)x$ entsprechen. Mit HNO_3 eingedunstet, hinterläßt es einen violett gefärbten Rückstand. Verdünnte kochende Säure zerfällt es in Glukose (und Galaktose?), Ammoniak, Divicin $C_4H_7N_4O_2$. Das Divicin reduziert Ag- und Hg-Lösungen, gibt mit etwas $FeCl_3$ versetzt, auf Zusatz von NH_3 Blaufärbung; es soll mit HNO_3 Allantoin liefern; bei der Kalischmelze entsteht Blausäure. In den Samen von Vicia sativa und Faba kommt nach RITTHAUSEN[5]), das Vicin begleitend, ein weiterer stickstoffhaltiger Bestandteil vor, das Convicin. Man erhält dasselbe in den Mutterlaugen des Vicin, von dem es sich durch seine geringe Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure unterscheidet. Convicin ist leicht löslich in Kalilauge, durch $HgNO_3$ fällbar, und liefert nach RITTHAUSEN beim Kochen mit verdünnten Säuren Traubenzucker und Alloxantin:

$$CO\left\langle\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}\right\rangle C(OH)-C(OH)\left\langle\begin{matrix}CO-NH\\CO-NH\end{matrix}\right\rangle CO+2H_2O$$

Bemerkt sei, daß auch das Alloxantin die oben erwähnte Divicin-

1) P. PALLADINO, Chem. Centr., 1893, Bd. II, p. 721; 1894, Bd. I, p. 1155; 1895, Bd. I, p. 884. Vgl. auch L. GRAF, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 837. — 2) A. MONARI u. L. SCOCCIANTI, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 750. — 3) H. RITTHAUSEN, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 301 (1876); Journ. prakt. Chem., Bd. XXIV, p. 202 (1881); Bd. LIX, p. 482 (1899); Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 2108 (1896). Ferner E. SCHULZE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XVII, p. 193 (1892). — 4) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 2653 (1896). — 5) RITTHAUSEN, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIV, p. 218 (1881); Bd. LIX, p. 487 (1899); Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 894 u. 2106 (1896); Journ. prakt. Chem., Bd. XXIX, p. 359 (1884).

reaktion mit Eisenchlorid und Ammoniak gibt. Convicin entspricht der Formel $C_{10}H_{15}N_3O_8 + H_2O$. Von Vicin wurde 0,30 Proz., vom Convicin 0,01 Proz. an Ausbeute erhalten. SCHULZE meinte, daß das Vicin bei der Keimung zersetzt werde, da es sich in Keimlingen in geringerer Menge findet.

Sechsundvierzigstes Kapitel: **Blausäure liefernde Glykoside (Nitrilglykoside).**

Stoffe, welche unter der Einwirkung hydrolytisch wirkender Agentien Blausäure abspalten, scheinen, wie die in neuerer Zeit sich mehrenden Angaben beweisen, im Pflanzenorganismus durchaus nicht selten gebildet zu werden. Unter diesen Substanzen ist das Amygdalin der Pomaceen, Prunaceen und anderer systematischer Gruppen die bekannteste, und für dieses Glykosid ist auch bereits 1837 durch WÖHLER und LIEBIG [1]) der Nachweis geliefert worden, daß es in den Mandelsamen von einem Enzym, dem Emulsin, begleitet wird, welches das Glykosid in Blausäure, Bittermandelöl und Zucker aufspaltet.

Man kennt derzeit bereits eine ganze Reihe von glykosidischen Pflanzenstoffen, welche sich an das Amygdalin anschließen lassen, und es frägt sich, inwiefern das häufige Vorkommen von freier Blausäure in Pflanzen mit der Existenz solcher Substanzen zusammenhängt. Beziehungen scheinen öfters nachweisbar zu sein, doch ist leider die Rolle der Cyanwasserstoffsäure im pflanzlichen Stoffwechsel so wenig bekannt, daß sich eine allgemeine Beantwortung dieses Problems auch nicht annähernd derzeit geben läßt.

Aus den Samen von bitteren Mandeln, Pfirsich, Aprikosen etc. stellten bereits SCHRADER und VAUQUELIN [2]) Blausäure dar; BERGEMANN [3]) später auch aus der Rinde von Prunus padus. 1830 wurde durch ROBIQUET und BOUTRON-CHARLAND [4]) das kristallisierte Amygdalin aus bitteren Mandeln abgeschieden, und an diese Darstellung knüpfen sich die denkwürdigen Untersuchungen über das als „Benzoyl" bezeichnete Radikal des Bittermandelöls durch LIEBIG und WÖHLER [5]) (1833). Aus dem für die Entwicklung der organischen Chemie so bedeutungsvollen Amygdalin stellte später WINCKLER [6]) die Mandelsäure dar.

Schon WICKE [7]) fand das leicht kristallisiert zu erhaltende Amygdalin weit verbreitet in den Samen der Pomaceen und Prunaceen (Malus, Sorbus, Amelanchier, Cotoneaster, Crataegus, Cydonia, Eriobotrya, Prunus); nur in den Samen der Birne scheint es zu fehlen, und, wie bekannt, ist Amygdalin in der süßen Varietät der Mandel nur in sehr kleiner Menge zugegen. Auch in Rinden und Blättern ist häufig viel Amygdalin vor-

1) F. WÖHLER u. LIEBIG, Lieb. Ann., Bd. XXII, p. 1 (1835); Ann. chim. phys. (2), Tome LXIV, p. 185 (1837). — 2) VAUQUELIN, Ann. chim., Bd. XLV, p. 206 (1803). — 3) BERGEMANN, Ann. de chim., Tome LXXXIII, p. 215 (1812). — 4) ROBIQUET u. BOUTRON-CHARLAND, Ann. chim. phys. (2), Tome XLIV, p. 352 (1830); Pogg. Ann., Bd. XX, p. 494 (1830). — 5) LIEBIG u. WÖHLER, Schweigg. Journ., Bd. LXVII, p. 159 (1833). — 6) F. L. WINCKLER, Pogg. Ann., Bd. XLI, p. 375 (1837); LIEBIG, ibid., p. 384. — 7) W. WICKE, Lieb. Ann., Bd. LXXIX, p. 79 (1851); Bd. LXXXI, p. 241 (1852).

handen: Prunus Laurocerasus, Rinde von Prunus virginiana[1]), Blätter von Heteromeles arbutifolia[2]). Zur Darstellung des Glykosides kocht man das entfettete Material mit Alkohol aus und fällt das Amygdalin durch Ätherzusatz. WINCKLER[3]) machte die Beobachtung, daß die Rinde von Prunus Padus kein kristallisierbares, sondern nur „amorphes Amygdalin" liefert; dieser Stoff wurde später von LEHMANN[4]) als Laurocerasin bezeichnet. Nach LEHMANN[4]) soll diese Substanz einer Verbindung von 1 Äqu. Amygdalin und 1 Äqu. Amygdalinsäure entsprechen. Im reifen Samen der Pomaceen fand LEHMANN[5]) fast stets nur Amygdalin, während in den unreifen Samen auch Laurocerasin zugegen war. Die Stammrinde von Prunus Padus ergab nur Laurocerasin, die ausgewachsenen Blätter sowie die Wurzelrinde enthielten nicht so viel Laurocerasin wie die Stammrinde. Sehr reich an Laurocerasin waren Blatt- und Blütenknospen. Cambium und Jungholz waren ebenfalls laurocerasinhaltig, nicht aber das alte Holz. Bei Prunus avium, cerasus, domestica, spinosa und Pirus communis ließ sich in Blattknospen, Rinde, Blättern weder Laurocerasin oder Amygdalin nachweisen, ebensowenig bei wildem und kultiviertem Apfelbaum. Nach POWER und WEIMAR[6]) ist Laurocerasin auch in der Rinde von Prunus serotina Ehrh. zugegen. Im reifen Samen der Pomaceen und Prunaceen kann der Amygdalingehalt nach LEHMANNS Angaben bis $2\,^1/_2$ Proz. ansteigen.

Das amygdalinspaltende Enzym, welches WÖHLER und LIEBIG, die es zuerst aus Mandeln gewannen, als Emulsin bezeichneten, ROBIQUET[7]) als Synaptase benannte, wurde schon in älterer Zeit von THOMSON und RICHARDSON[8]) und von ORTLOFF[9]) näher untersucht, doch wissen wir von seiner Natur derzeit noch nicht mehr als von anderen Enzymen. Erneutes Interesse gewann das Mandelenzym durch die schönen Untersuchungen von E. FISCHER[10]), welche erwiesen, daß das maltosespaltende Hefeenzym das Amygdalin in anderer Weise angreift, als das Emulsin. Das Amygdalin, welchem die empirische Zusammensetzung $C_{20}H_{27}NO_{11}$ zukommt, spaltet unter der Einwirkung von Hefeenzym nicht Blausäure und Benzaldehyd ab, sondern zerfällt in Traubenzucker und Mandelsäurenitrilglykosid:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + H_2O = C_{14}H_{17}NO_6 + C_6H_{12}O_6$$

Emulsin hingegen bewirkt die weitergehende Spaltung in zwei Moleküle Traubenzucker, Cyanwasserstoffsäure und Benzaldehyd:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2\,H_2O = C_6H_5 \cdot COH + CNH + 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Daraus folgt, daß das Amygdalin als ein Diglukosid aufzufassen ist, in welchem die beiden Traubenzuckerreste eine maltoseartige Bindung besitzen.

Mandelsäurenitril ist: $C_6H_5 - \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CHOH}}$

1) SCHIMMEL, Bericht, 1890, p. 48. — 2) LUSTIG, Just Jahresber., 1882, Bd. I, p. 110. — 3) WINCKLER, Buchners Repert., Bd. XXV, p. 360 (1842). — 4) LEHMANN, Just bot. Jahresber., 1874, Bd. II, p. 823. — 5) E. LEHMANN, Pharm. Ztg. f. Rußland, 1885, p. 352. — 6) F. B. POWER u. H. WEIMAR, Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 525; Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 300 (1888). — 7) ROBIQUET, Journ. pharm., Tome XXIV, p. 326 (1838); Journ. prakt. Chem., Bd. XIV, p. 309 (1838). — 8) R. D. THOMSON u. RICHARDSON, Berzelius' Jahresber., Bd. XX, p. 429 (1841). — 9) ORTLOFF, Arch. Pharm., Bd. XLV, p. 24 (1846). — 10) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 1508 (1895).

Mandelsäurenitrilglykosid nach FISCHER:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} - O - \overbrace{CH - (CHOH)_2 - CH}^{} \cdot - CHOH \cdot CH_2OH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \text{(CH und CH über O verbunden)} \end{array}$$

Emulsin aus Mandeln spaltet. wie FISCHER fand, Milchzucker in Glykose und Galaktose. Es muß jedoch noch fraglich genannt werden, ob das Mandelenzympräparat einheitlicher Natur ist, worauf BOURQUELOT[1]) aufmerksam gemacht hat.

Emulsin spaltet auch Arbutin, Coniferin, Salicin, Populin und andere Glykoside. FISCHER konstatierte, daß durch die Enzyme vom Typus des Emulsins die synthetischen β-Glykoside gespalten werden, hingegen nicht die stereoisomeren α-Glykoside. Man kann demnach Rückschlüsse ziehen auf den Bau der durch Emulsin spaltbaren natürlichen Glykoside.

Das Amygdalin zeigt aber noch andere interessante Spaltungen. Alkalien verseifen seine Nitrilgruppe, und es entsteht Amygdalinsäure[2]) neben Ammoniak:

$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}} - O - (C_{12}H_{21}O_{10})$$

Es wurde schon bemerkt, daß das Laurocerasin eine Verbindung dieser Säure mit Amygdalin darstellen soll. Über die enzymatischen Spaltungen der Amygdalinsäure (die denselben Bau wie das Amygdalin hat) stehen noch Untersuchungen aus, ebenso bezüglich des Laurocerasins. Mit konzentrierter Salzsäure liefert Amygdalin Ammoniak, Mandelsäure und Glykose. Bei Reduktion mit Zink und Salzsäure gibt es Phenyläthylamin, eine Substanz, welche auch aus der α-Aminopropionsäure, welche wir als Eiweißspaltungsprodukt kennen, durch CO_2-Abspaltung entstehen kann. Die interessanten Gesichtspunkte, welche sich dadurch für die Physiologie des Amygdalin ergeben, sind derzeit noch für keine Experimentaluntersuchung benützt worden.

Die Verbreitung Amygdalin spaltender Enzyme, die man bisher als „Emulsin“ zusammenfaßte, ist im Pflanzenreiche eine sehr große. Aus älterer Zeit sind Angaben von SIMON[3]) vorhanden, welcher in Mohn-, Hanf- und Senfsamen auf Amygdalin wirksame Substanzen gefunden haben wollte. Nach neueren Berichten verschiedener Autoren [BOURQUELOT, BRÉAUDAT, HÉRISSEY, JORISSEN[4])] spalten Extrakte aus sehr zahlreichen Pflanzen der verschiedensten Phanerogamengruppen Amygdalin, ohne daß dieses Glykosid oder ein verwandter Stoff in diesen Pflanzen nachgewiesen worden wäre. Auch in Moosen fand HÉRISSEY solche Enzyme. Man hat besonders auch bei Bakterien [FERMI und MONTESANO[5])], bei Myxomyceten, Rostpilzen und Hutpilzen [BOURQUELOT, HÉRISSEY[6])], sowie bei

---

1) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Compt. rend. soc. biol., Tome LV, p. 219 (1903); POTTEVIN, Ann. Inst. Pasteur, Tome XVII, p. 31 (1903). — 2) Üb. Amygdalinsäure: H. D. DAKIN, Journ. Chem. Soc. Lond., Vol. LXXXV, p. 1512 (1904). 3) E. SIMON, Pogg. Ann., Bd. XLIII, p. 404 (1838). — 4) BOURQUELOT, Journ. pharm. chim. (5), Tome XXX, p. 433 (1894); BRÉAUDAT, Bull. soc. biol. (10), Tome V, p. 1031 (1898); HÉRISSEY, Thèse sur l'Emulsine, 1899; JORISSEN, Journ. pharm. d'Anvers., 1894, p. 23. — 5) CL. FERMI u. MONTESANO, Centr. Bakt., Bd. XV, p. 722 (1894); GÉRARD, Compt. rend. soc. biol., Tome XLV, p. 651 (1893). — 6) BOURQUELOT, Compt. rend. soc. biol., Tome XLV, p. 653, 804 (1893); Bull. soc. myc., Tome X, p. 49 (1894); HÉRISSEY, Bull. soc. myc., Tome XV, p. 44 (1899).

Flechten [HÉRISSEY, HEUT[1]] Wirkung auf Amygdalin unter Blausäureentwicklung beobachtet; die Bedeutung dieser Befunde ist noch unklar. Man darf aber wohl aus der so verbreiteten spaltenden Wirkung auf Amygdalin bei Organismen, welche weder selbst Amygdalin enthalten, noch auf Amygdalin reichlich enthaltenden Substraten vorzukommen pflegen, schließen, daß Vorsicht am Platze ist, wenn man auf Grund beobachteter Wirkungen Fermente identifizieren will oder gar Rückschlüsse auf die Existenz eines noch nicht nachgewiesenen, gleichzeitig vorhandenen spaltbaren Stoffes ziehen will.

In den zitierten Arbeiten von HÉRISSEY und HEUT finden sich auch die Bemühungen dieser Autoren berichtet, reinere Emulsinpräparate zu erhalten und die Eigenschaften derselben zu bestimmen. HÉRISSEY hatte von dem Mandelemulsin einen Gehalt an Kohlenhydrat (Araban) angegeben. HEUT konnte im MERCKschen Emulsin Araban nicht finden; dasselbe färbte sich erst beim Erwärmen auf 35° mit MILLONschen Reagens rotorange und gab keine Orcin-HCl-Reaktion; Pepsin zerstörte es.

Nach den Untersuchungen über die Lokalisation des Amygdalin und des Emulsin in den Geweben von Pomaceen etc. ist anzunehmen, daß das Glykosid diffus im Parenchym verbreitet ist, während das Enzym in den Leitbündeln lokalisiert zu sein scheint. GUIGNARD[2]), welcher sich mit diesen Verhältnissen näher beschäftigte, wies das Enzym mit Hilfe der starken MILLONschen Probe, welche die emulsinhaltigen Zellen geben, sowie durch die von ihm aufgefundene (allerdings nicht durch das Enzym selbst verursachte) violette Färbung mit Orcinsalzsäure nach. Nach GUIGNARD ist die bereits früher von JOHANNSEN[3]) bezüglich der Amygdalus-Samen geäußerte Ansicht, wonach der Sitz des Glykosides im Parenchymgewebe, der Sitz des Emulsins hingegen in den Stranggeweben liege, auch für die Blätter von Prunus Laurocerasus giltig. Die Emulsinzellen liegen in der Endodermis und im Pericykel der Leitbündel; wurden die Endodermiszellen von Laurocerasus frei präpariert und mit Amygdalinlösung erwärmt, so trat rasch Blausäuregeruch auf. Auf diese Weise konnte GUIGNARD auch zeigen, daß der Holzteil der Leitbündel emulsinfrei ist. Zu analogen Ergebnissen kam später auch LUTZ[4]). Zum Nachweise der entwickelten Blausäure dienen an Stelle der Geruchsprobe die bekannten Reaktionen[5]) mit Guajaktinktur und $CuSO_4$, die Berlinerblauprobe, die Rhodanatreaktion, die Silberreduktionsprobe, oder man versetzt nach VORTMANN[6]) die zu prüfende Flüssigkeit mit etwas KNO_2 2—4 Tropfen $FeCl_3$ und säuert mit Schwefelsäure an, kocht sodann auf, setzt nach dem Erkalten NH_3 zu, filtriert und prüft im Filtrate auf Bildung von Nitroprussidkalium mit Ammonsulfid.

Über das Amygdalin der Rosaceen besitzen wir eine Reihe physiologischer Untersuchungen, welche das Material für eine Deutung der biologischen Rolle des Glykosides herbeizuschaffen trachteten. In der Mandel erscheint nach PORTES[7]) das Amygdalin schon sehr früh, und

1) HÉRISSEY, Journ. pharm. chim. (6), Tome VII, p. 577 (1898); G. HEUT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 581 (1901). — 2) GUIGNARD, Compt. rend., Tome CX, p. 477 (1890). — 3) W. JOHANNSEN, Just Jahresber., 1888, Bd. I, p. 55; Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 664; Ann. soc. nat. (7), Tome VI, p. 118 (1887). — 4) L. LUTZ, Bull. soc. bot., Tome XLIV, p. 26, 263 (1897). — 5) Vgl. hierzu R. BÖTTGER, Zeitschr. analyt. Chem., 1878, p. 499; LINK u. MÖCKEL, ibid., p. 455. — 6) G. VORTMANN, Monatshefte Chem., Bd. VII, p. 416 (1886). Vgl. auch LUTZ, l. c., p. 27; ferner D. GANASSINI, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 718. — 7) PORTES, Compt. rend., Tome LXXXV, p. 81 (1877).

zwar, wie LEHMANN nachwies, mit Laurocerasin gemeinsam, welches letztere bis zur Reifezeit verschwindet; anfangs scheint Laurocerasin sehr vorzuherrschen. Bei der Keimung sah LEHMANN das Amygdalin sich verringern und schließlich ganz verschwinden. Mit der letzteren Angabe stimmt JORISSEN [1]) nicht überein, welcher aus 20 g ungekeimten Amygdalusamen 0,002 g CHN, nach dem Keimen bis 0,014 g CNH erhielt. In dieser Hinsicht herrscht also noch keine Klarheit. Auch bezüglich des relativen Amygdalingehaltes jüngerer und älterer Rinden von Prunusarten wurden widersprechende Ansichten laut [2]). Nach COOLEY [3]) soll die Rinde von Prunus virginiana im Herbst am reichsten an Glykosid sein. Beobachtungen von SOUBEIRAN und LEONARD [4]) wollten festgestellt haben, daß die Menge des Amygdalin in Laurocerasusblättern ihr Maximum im Juli und August erreiche, und daß ein Einfluß des Lichtes auf die Glykosidbildung anzunehmen sei; doch reichen die angeführten Versuche zur Begründung dieser Meinung kaum aus. TUMA [5]) hat für Prunus Padus beobachtet, daß der Blausäuregehalt der Blattknospen etwa doppelt so groß ist als in den entwickelten Blättern. Neuere Untersuchungen von VERSCHAFFELT [6]) konstatierten, daß während des Öffnens der Blattknospen von Pr. padus und laurocerasus die absolute Menge der Blausäure zunimmt; der Prozentgehalt an Blausäure sich aber anscheinend nicht ändert. Aus den unmittelbar den Knospen benachbarten Teilen der Zweige scheint nach den Ergebnissen von VERSCHAFFELT der Zuwachs an Blausäure nicht zu stammen. Ein Einfluß des Lichtes ließ sich in den untersuchten Entwicklungsstadien hinsichtlich der Blausäurebildung nicht feststellen. VAN DER VEN [7]) hatte früher behauptet, daß durch Verdunklung der Blausäuregehalt herabgesetzt werde. Bemerkt sei, daß VERSCHAFFELT die Blausäure in der Weise bestimmte, daß das Untersuchungsmaterial vorher auf 60° erhitzt wurde, so daß wohl die Organe getötet, das Emulsin jedoch nicht zerstört werden sollte; dieser Prozeß wurde in längeren Intervallen wiederholt, während welcher eine Emulsinwirkung auf vorhandenes Amygdalin möglich war. Ob nicht doch eine Schwächung der Enzymwirkung in nicht kontrollierbarer Weise unterlaufen konnte, läßt sich den vorhandenen Angaben nach nicht direkt entscheiden. Irgend eine bestimmtere Antwort auf die Fragen, die sich an das Auftreten des Amygdalin knüpfen, können auch die Beobachtungen von SOAVE [8]) nicht liefern, wonach bei der Keimung der amygdalinfreien Mandelvarietät, sowohl im Dunklen, als im Licht, mit dem Beginn der Entwicklung in Stengel und Wurzel geringe Mengen von Blausäure und Emulsin mit Blausäure abspaltenden Stoffen auftreten. Bei der Keimung von bitterem Amygdalussamen findet übrigens wiederholten Beobachtungen zufolge, auch nach SOAVE, eine Emulsinwirkung auf das vorhandene Amygdalin gewiß statt; dieselbe hört jedoch späterhin ganz auf.

---

1) A. JORISSEN, Bull. Ac. Roy. Belg. (3), Tome V, p. 704; Tome VII, p. 736; Ber. chem. Ges., Bd. XVII, Ref. p. 485 (1884). — 2) Vgl. STEVENS u. JUDY, Pharm. Rundschau, Bd. XIII, p. 204 (1895); DOHME u. ENGELHARDT, ibid., p. 260; ibid., 1896, p. 13; STEVENS, Just Jahresber., 1896; Bd. II, p. 472. — 3) GR. COOLEY, Just bot. Jahresber., 1897, Bd. II, p. 24. — 4) LEONARD, Journ. pharm. chim. (4), Tome XXV, p. 201 (1877). — 5) ED. u. EM. TUMA, Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 260. — 6) E. VERSCHAFFELT, Kgl. Akad. Amsterdam, 25. Juni 1902. — 7) A. J. VAN DER VEN, Nederl. Tijdschr. Pharm., Bd. X, p. 239 (1898). — 8) M. SOAVE, Nuov. giorn. botan. Ital., Vol. VI, p. 219 (1899); Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 206.

Noch viel weniger als über das Rosaceenamygdalin ist bezüglich der amygdalinartigen Stoffe in anderen Pflanzen bekannt, von denen nicht einmal sicher steht, inwiefern sie wirklich mit dem Amygdalin etwas zu tun haben. Ausdrückliche Angaben über reichliches Vorkommen von Amygdalin stammen von GRESHOFF[1]) bezüglich der javanischen Asclepiadee Gymnema latifolium Wall. (die aber nach ROMBURGH kein Emulsin enthalten soll!), und bezüglich der Rinden von Pygium parviflorum T. u. B. und latifolium Miq. Blausäure und Benzaldehyd, die Spaltungsprodukte des Amygdalins, sind ebenfalls aus einer Reihe von Vorkommnissen bekannt. Benzaldehyd gab TREUB[2]) von den Blättern des Homalium tomentosum Bth. und zweier Memecylonarten an. Die Mehrdeutigkeit der letztgenannten Befunde gilt in noch höherem Grade von Blausäure, die man außerordentlich verbreitet in verschiedenen Pflanzen fand, ohne daß bestimmte Beziehungen zu Amygdalin oder einem verwandten Glykosid sich ergeben hätten. JORISSEN[3]) wies Cyanwasserstoffsäure im Destillate aus Ribes, Arum, Aquilegia, Glyceria und anderen Pflanzen nach; viel Blausäure, aber kein Amygdalin enthalten nach ROMBURGH die Kolben tropischer Aroideen: Lasia Zollingeri, auch die Blätter bei Cyrtosperma Mercurii; durch TREUBS spätere Untersuchungen wohlbekannt ist der reichliche Blausäuregehalt in allen Teilen der Flacourtiaceengattungen Pangium und Hydnocarpus. TREUB gab Blausäure auch an von den Blättern einiger Passifloren, Tacsonia-, Plectroniaarten, und Prunus javanica Miq. POLECK[4]) fand Blausäure nebst Benzaldehyd in Schleicheria trijuga. Beim Lagern entwickeln nach ROMBURGH[5]) noch manche andere Arten Blausäure, so Indigofera galegioides, Hevea und Manihot; bei Indigoferablättern ließ sich auch Benzaldehyd nachweisen. Das Vorkommen von Blausäure in den stärkereichen Manihotknollen ist ferner durch die Beobachtungen von EWELL und WILEY[6]) und GUIGNARD[7]) näher bekannt geworden. Das Destillat aus den Knollen lieferte 0,015 Proz. Blausäure. Amygdalin konnte GUIGNARD nicht finden. Wohl ist aber ein amygdalinspaltendes Enzym zugegen, welches im Inhalte der Milchröhren vorzukommen scheint. Einschlägige Beobachtungen sammelte bezüglich verschiedener Pflanzen sodann HÉBERT[8]), und schließlich sei erwähnt, daß BRUYNING und VAN HARST[9]) aus Viciasamen Blausäure gewannen.

In neuerer Zeit hat man, besonders durch die schönen Untersuchungen von DUNSTAN und HENRY mehrere Blausäure liefernde Glykoside kennen gelernt, von denen das durch DUNSTAN und HENRY[10]) in jungen Pflanzen von Sorghum vulgare aufgefundene Dhurrin nähere Beziehungen zum Amygdalin erkennen läßt. Neben dem gut kristallisierbaren Dhurrin $C_{14}H_{17}NO_7$ kommt in den jungen Sorghumpflanzen auch ein auf dieses Glykosid wirksames, anscheinend mit dem Mandelemulsin nach DUNSTAN identisches Enzym vor, welches ebenso wie ver-

1) GRESHOFF, Annal. Buitenzorg, Tome IX; Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3527 (1890). — 2) TREUB, Verslag s'Lands Plantentuin, 1897. — 3) JORISSEN, Bull. Ac. roy. Belg. (3), Tome VII, p 256 (1884). — 4) POLECK, Pharm. Ztg., 1891, p. 314. — 5) P. VAN ROMBURGH, Chem. Centr., 1893, Bd. II, p. 93. — 6) E. EWELL u. H. W. WILEY, Americ. chem. journ., Vol. XV, p. 285 (1893). — 7) L. GUIGNARD, Bull. soc. bot., Tome XLI, p. 103 (1895). Vgl. auch die Angabenvon G. HEYL, Just bot. Jahresber., 1902, Bd. II, p. 28 und LEUSCHER, ibid., p. 36. — 8) A. HÉBERT, Bull. soc. chim. (3), Tome XIX, p. 310 (1898). — 9) F. F. BRUYNING jun. u. J. VAN HARST, Rec. trav. chim. Pays-B., Tome XVIII, p. 468 (1899). — 10) W. R. DUNSTAN u. T. A. HENRY, Chem. News, Vol. LXXXV, p. 301 (1902).

dünnte Säuren oder Emulsin das Sorghumglykosid in Traubenzucker, Blausäure und p-Oxybenzaldehyd spaltet. Alkalien verseifen das Glykosid zu Dhurrinsäure, welche bei der Säurehydrolyse p-Oxymandelsäure liefert. Man kann demnach dem Dhurrin als Konstitutionsschema

$$(4)\,OH\cdot C_6H_4\cdot \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}-O-(C_6H_{11}O_5)$$

geben. Es hat im Gegensatze zum Amygdalin nicht Maltose, sondern d-Glukose als Kohlenhydratpaarling.

Nach SLADE[1]) scheint im amerikanischen Sorghum (DUNSTAN und HENRY untersuchten die Pflanze aus Ägypten) ein vom Dhurrin verschiedenes Glykosid vorzukommen, welches aber gleichfalls Blausäure durch Enzymhydrolyse liefert. Hingegen kommt Dhurrin in einigen Panicumarten vor [BRÜNNICH[2])].

In den Samen von Phaseolus lunatus fanden DUNSTAN und HENRY[3]) ein weiteres Blausäure lieferndes Glykosid, das Phaseolunatin, Kristalle der Zusammensetzung $C_{10}H_{17}NO_6$. Durch ein im Samen enthaltenes Enzym, welches die genannten Autoren mit Mandelemulsin identifizieren, sowie durch Emulsin oder verdünnte Säuren zerfällt das Glykosid in Dextrose, Blausäure und Aceton:

$$C_{10}H_{17}NO_6 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + (CH_3)_2\cdot CO + CNH$$

Verseifung mit Alkalien liefert Ammoniak und Phaseolunatinsäure: $C_{10}H_{18}O_8$; letztere läßt sich durch verdünnte Säuren in Dextrose und-α-Oxyisobuttersäure spalten. Demnach ist das Phaseolunatin als Dextrose-Acetoncyanhydrinester aufzufassen:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}O\cdot C_6H_{11}O_5\\CN\end{matrix}\quad \text{Phaseolunatin.}$$

In wie mannigfaltiger Weise Blausäure aus Glykosiden abgespalten werden kann, lehren ferner die Untersuchungen von DUNSTAN und HENRY[4]) über das Blausäure liefernde Gykosid von Lotus arabicus, das Lotusin. Dieses Glykosid ist in den grünen Teilen der Pflanze vorhanden, und wird begleitet von einem Enzym, der Lotase, welche das Lotusin, einen gelben kristallinischen Stoff der Zusammensetzung $C_{28}H_{31}NO_{16}$ ebenso wie verdünnte Säuren spaltet in 2 Moleküle Traubenzucker, Blausäure und Lotoflavin $C_{15}H_{10}O_6$. Alkaliverseifung liefert neben Ammoniak Lotusinsäure $C_{28}H_{32}O_{18}$; letztere zerfällt in der Säurehydrolyse in Traubenzucker, Heptoglukon-(Dextrosekarbon)säure und Lotoflavin. Das mit dem Luteolin und Fisetin isomere Lotoflavin ist aufzufassen als ein phenyliertes Phenyl-γ-pyron von der Konstitution:

[Strukturformel: OH, O, OH, OH, OH, CO]

1) H. B. SLADE, Journ. Americ. chem. soc., Vol. XXV, p. 55 (1903). — 2) J. C. BRÜNNICH, Journ. Chem. Soc., 1903, p. 788. — 3) DUNSTAN u. HENRY, Proc. roy. soc. London, Vol. LXXII, p. 285 (1903). Über die Physiologie des Phaseolunatin handelt die während des Druckes dieses Werkes erschienene Arbeit von M. TREUB, Ann. Jard. Buitenzorg, Tome XIX, p. 86 (1904). — 4) DUNSTAN u. HENRY, Proc. roy. soc. London, Vol. LXVIII, p. 374 (1901); Chem. News, Vol. LXXXI, p. 301 (1900); Bd. LXXXIV, p. 26 (1901); Phil. Trans. roy. soc., Vol. CCV, p. 515 (1901).

Die Zuckerreste entsprechen einem Maltoserest.

Man kann nach DUNSTAN und HENRY daher das Lotusin als Lotoflavinester des Maltosecyanhydrins bezeichnen:

$$C_{11}H_{21}O_{10}-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}-O-C_{6}H_{2}(OH)\langle O, CO\rangle C(OH)-C_{6}H_{3}(OH)$$

Noch sehr wenig erforscht ist das von JORISSEN[1]) entdeckte Linamarin aus den Samen von Linum usitatissimum, auch in den krautigen Stengeln von Linum usitatissimum und perenne während der Blütezeit vorhanden. Vom Amygdalin ist die Substanz den vorliegenden Angaben zufolge jedenfalls verschieden, da neben Traubenzucker und Blausäure kein Benzaldehyd bei der Spaltung auftritt. Die Ausbeute betrug aus Keimpflänzchen von Linum etwa 1,5 Proz.; die Substanz ist kristallisierbar, eine Formel wurde aber nicht aufgestellt.

Nach JORISSEN soll aus jungen Keimpflänzchen von Linum bedeutend mehr Blausäure zu gewinnen sein, als aus ungekeimten Leinsamen, und auch am Lichte soll eine erheblich stärkere Blausäurebildung erfolgen, als im Dunkeln. Die Schlüsse, welche JORISSEN auf die Bedeutung des Glykosides zog und welche auf eine Analogie mit Aminosäuren (Asparagin) hinauslaufen, können wohl kaum acceptiert werden.

Auch das von POWER und GORNALL[2]) in den Samen von Gynocardia odorata (R. Br.) aufgefundene Blausäure abspaltende Glykosid Gynocardin ist in seiner Konstitution noch unbekannt.

Die ganze Blausäurefrage bedarf eines gründlichen umfassenden Studiums, da es sich unstreitig um physiologisch wichtige Stoffwechselvorgänge handelt, und die Bildung cyanhydrin- oder nitrilartiger Substanzen möglicherweise im Chemismus der Zelle eine bedeutungsvolle Rolle spielt[3]).

Siebenundvierzigstes Kapitel: **Pyridin- und Chinolinbasen im Pflanzenreiche.**

§ 1.

Allgemeine Orientierung.

Dem Pflanzenreiche durchaus eigentümlich und ohne Analogie im tierischen Stoffwechsel ist das Vorkommen einer bedeutenden Zahl heterocyklischer Stickstoffverbindungen, welche sich vom Pyridin, Chinolin, Isochinolin ableiten lassen, und sämtlich ausgeprägt basischen Charakter

1) A. JORISSEN, Bull. acad. Belg. (3), Tome VII, No. 6 (1884); ibid., p. 256; JORISSEN u. HAIRS, ibid. (3), Tome XIV (1887); Tome XXI, p. 529 (1891). Die Existenz des Linamarin wurde von VAN DE DEN, Dissert. Dordrecht, 1898 in Abrede gestellt; es sind jedoch nach Untersuchungen von Dr. CAM. HOFFMEISTER (mündliche Mitteilungen) die Befunde JORISSENS tatsächlich richtig (1901). — 2) F. B. POWER u. FR. H. GORNALL, Proceed. Chem. Soc., Vol. XX, p. 137 (1904). — 3) TREUB (l. c., 1904) hat diesbezüglich sehr weitgehende theoretische Ansichten geäußert, welche hier leider nicht mehr verarbeitet werden konnten.

besitzen. Sie bilden die Hauptmasse jener Pflanzenstoffe, welche man gemeiniglich als „Pflanzenalkaloide" bezeichnet. So viel derzeit bekannt, sind diese Basen, die fast stets nur in geringer Menge vorkommen, keine im Stoffwechsel regelmäßig gebildeten Substanzen. Sie finden sich zwar über fast alle Gruppen des Pflanzenreiches verbreitet, fehlen auch den Pilzen nicht gänzlich (Ergotin des Clavicepssklerotiums), sind im Reiche der Algen und bei den Moosen allerdings noch nicht nachgewiesen, kommen aber sporadisch auch bei Farnpflanzen und Gymnospermen vor. Die Monokotyledonen sind entschieden seltener alkaloidhaltig als die Dikotylen. Unter den Gruppen der Dikotyledonen sind es besonders die Ordnungen der Ranales (Ranunculaceae, Berberidaceae, Menispermaceae), der Rhoeadales (Papaveraceae, Fumariaceae), vor allem aber sympetale Ordnungen: die Contortae (Loganiaceae, Apocynaceae, Asclepiadaceae), die Tubiflorae und Rubiaceae, welche durch Häufigkeit und Mannigfaltigkeit an Pyridino- und Chinolinobasen hervorragen. Zahlreiche vereinzelte Gruppen bieten zerstreute Vorkommnisse von Alkaloiden. Vielleicht kann man aus der oft sporadischen Verbreitung dieser Basen und der Inkonstanz ihres Auftretens bei naheverwandten Pflanzen auf Prozesse schließen, welche nicht jedem Zellprotoplasma eigen sind, sondern mehr sekundärer Natur sind; doch ist bei derartigen Schlüssen große Vorsicht geboten.

So wenig wir auch heute über die Konstitution der meisten Pflanzenalkaloide orientiert sind, so scheint es sich herauszustellen, daß sehr häufig die systematische Verwandtschaft alkaloidführender Pflanzen sich in einer chemischen Verwandtschaft der betreffenden Basen äußert. Es sei erinnert an das häufige Vorkommen von Berberin und seiner Verwandten bei den Ranales und Rhoeadales, an die nahen Beziehungen der einzelnen Alkaloide bei den Solanaceen, Cinchoneen, Strychnosarten usw. Es ist ein durchaus beachtenswertes Prinzip, bei der chemischen Erforschung der Konstitution chemisch unbekannter Basen die Alkaloide nahe verwandter Pflanzen als erste orientierende Anhaltspunkte zu benützen. Sehr oft führt dieselbe Pflanzenspecies eine ganze Gruppe einander nahestehender Basen gemeinsam, wie die bekannten Beispiele des Papavermilchsaftes und der Cinchonarinden zeigen.

Die erste Pflanzenbase, deren Eigenschaften man genauer kennen lernte, war das Morphin, welches F. W. SERTÜRNER[1]), Apotheker zu Eimbeck in Hannover, aus Opium rein dargestellt hat, worüber er 1805 zuerst berichtete. Er beschrieb das „Morphium" direkt als eine „neue salzfähige Grundlage", verglich sie mit anorganischen Alkalien und bezog ihre chemische Natur auf die Ähnlichkeit mit Ammoniak. Diese Entdeckung lenkte sehr bald die Aufmerksamkeit der damals führenden Chemiker Frankreichs auf sich, und 1817 folgte darauf die Auffindung des Narkotins durch ROBIQUET[2]), 1818 die Entdeckung des Strychnins und sodann auch des Brucins durch PELLETIER und CAVENTOU, 1820 die

1) F. SERTÜRNER, Trommsdorff Journ. Pharm., Bd. XIII, p. 1 u. 234; Bd. XIV, p. 1 u. 47; Bd. XX, p. 1 u. 99. Ferner: Über das Morphium, eine neue saltzfähige Grundlage und die Mekonsäure als Hauptbestandteile des Opiums (1817). Auch Gilberts Annal., Bd. LV, p. 56 (1817). DEROSNE, Ann. chim. phys., Tome XLV, p. 257 (1803) hatte vielleicht die Substanz schon in Händen gehabt, ohne ihre Eigenschaften zu erkennen. Zur Geschichte der ersten Entdeckungen: BERZELIUS' Jahresber., Bd. I, p. 94 (1822). — 2) ROBIQUET, Ann. chim. phys. (2), Bd. V, p. 575 (1817).

Darstellung von Chinin und Cinchonin u. s. f., so daß DUMAS und PELLETIER [1]) vier Jahre später bereits über Darstellung und Elementaranalyse von 9 wohlcharakterisierten Pflanzenbasen berichten konnten, und CANDOLLE [2]) 1830 die Zahl der „Pflanzenalkalien“ auf 24 bezifferte. Die Bezeichnung „Alkaloide“ wurde schon 1819 von MEISSNER [3]) und von BONASTRE [4]) verwendet, scheint sich aber erst seit den Arbeiten von HENRY und PLISSON [5]) eingebürgert zu haben. Die Zahl der bekannten Pflanzenbasen hat heute die Zahl von 200 weit überschritten.

LIEBIG [6]), welcher die elementare Zusammensetzung der damals bekannten Alkaloide nach genauen Methoden feststellte, war der Meinung, daß es sich in den Pflanzenbasen um Ammoniak handle, in welchem ein H-Atom durch ein organisches Radikal ersetzt sei. Die glänzenden Arbeiten von WURTZ [7]) und HOFMANN [8]) über die Bildungsweise der primären, sekundären und tertiären Amine sowie der Ammoniumbasen befestigte diese Art der Anschauung, nachdem es sich zeigen ließ, daß sich die meisten Alkaloide wie tertiäre Basen der Form $N \begin{matrix} \diagup R_1 \\ -R_2 \\ \diagdown R_3 \end{matrix}$ verhalten. Einen Umschwung bahnte aber schon zu dieser Zeit die Entdeckung von GERHARDT [9]) an, daß bei der Destillation von Chinolin mit Ätzkali eine Base C_9H_7N entsteht, die er „Quinoleine“ nannte, und LIEBIG [10]) zeigte, daß dieses Chinolin (wie die Base heute heißt) identisch ist mit dem schon 1834 von RUNGE [11]) aus dem Steinkohlendestillate dargestellten „Leukol“. In dieselbe Zeit fällt auch die Entdeckung des Pyridins und der verwandten Basen in den trockenen Destillationsprodukten von Knochen durch ANDERSON [12]), dessen Arbeiten sich an die älteren interessanten Beobachtungen von UNVERDORBEN [13]) anschlossen. In der Folge wurde Pyridin als Produkt der Destillation zahlreicher Alkaloide mit Ätzkali erhalten, und es wurde infolgedessen mehrfach [z. B. von KÖNIGS [14])] der Versuch gemacht, die Alkaloide direkt als von Pyridin abzuleitende Pflanzenstoffe zu definieren. Es dürfte jedoch in Anlehnung an den älteren freieren Sprachgebrauch, wie bei WURTZ und anderen älteren Chemikern, empfehlenswerter sein, die Bezeichnung „Alkaloid“ ähnlich wie „Zucker“, „Eiweiß“ nicht als streng wissenschaftlichen Gruppenbegriff umzuformen, sondern allgemein für Pflanzenstoffe basischer Natur zu gebrauchen. In neuerer Zeit hat die Alkaloidchemie eine wichtige Förderung dadurch erfahren, daß man das von HOOGE-

1) DUMAS u. PELLETIER, Ann. chim. phys. (2), Vol. XXIV, p. 163 (1823). — 2) CANDOLLE, Physiologie (1833), Bd. I, p. 315. — 3) MEISSNER, Schweigg. Journ., Bd. XXV, p. 381 (1819). — 4) BONASTRE, Journ. pharm., Vol. X, p. 118 (1824). — 5) HENRY F. u. PLISSON, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXV, p. 187 (1827). — 6) LIEBIG, Pogg. Ann., Bd. XXI, p. 1 (1831); Ann. chim. phys. (2), Tome XLVII, p. 147 (1831). Ferner CH. MATTEUCCI, ibid. (2), Tome LV, p. 317 (1834); REGNAULT, ibid., Tome LXVIII, p. 113 (1838). — 7) AD. WURTZ, Ann. chim. phys. (3), Tome XXX, p. 443 (1850). — 8) A. W. HOFMANN, Ann. chim. phys. (3), Tome XXX, p. 87 (1850). — 9) GERHARDT, Lieb. Ann., Bd. XLII, p. 511; Bd. XLIV, p. 279 (1843). — 10) LIEBIG, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXIV, p. 384 (1845). — 11) F. RUNGE, Pogg. Ann., Bd. XXXI, p. 65 (1834). — 12) TH. ANDERSON, Journ. prakt. Chem., Bd. XLV, p. 153 (1848); Lieb. Ann., Bd. LXXX, p. 44 (1851); Ann. chim. phys. (3), Tome XXXIV, p. 332 (1852); Lieb. Ann., Bd. CV, p. 335 (1858). — 13) O. UNVERDORBEN, Pogg. Ann., Bd. VIII, p. 253 (1826); Bd. XI, p. 59 (1827). — 14) W. KÖNIGS Studien über die Alkaloïde, München 1880; WISCHNEGRADSKY, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 367 (1880).

WERFF und VAN DORP[1]) 1885 entdeckte Isochinolin als Muttersubstanz einer Reihe von Alkaloiden nachwies, und es wahrscheinlich machte, daß die Basen der Morphingruppe einen phenanthrenartigen Kern enthalten dürften; endlich zeigte es sich, daß manche Basen, wie das Hygrin, überhaupt keinen Pyridinring enthalten, sondern Pyrrolderivate sind.

Wesentlichen Aufschwung brachten der Chemie der Alkaloide in den letzten Dezennien die zahlreichen erfolggekrönten Versuche, Synthesen der natürlich vorkommenden Basen zu bewerkstelligen; davon war die erste die gelungene Synthese des natürlichen Coniins durch LADENBURG[2]) (1886).

In der Einteilung der Alkaloide hat man sich in neuester Zeit mit Recht davon abgewendet, ein rein chemisches System zu befolgen, sondern reiht in den letzten Zusammenstellungen, worunter jene von PICTET und WOLFFENSTEIN[3]), von BRÜHL[4]), und von J. SCHMIDT[5]) namhaft gemacht seien, meist die Basen nach einem botanischen System aneinander an. Auch hier möge in der speziellen Darlegung der Biochemie der einzelnen Basen von diesem Prinzip Gebrauch gemacht werden, woran die Aussonderung der auf einige Pflanzengruppen beschränkten Basen der „Chinolingruppe", „Isochinolingruppe" und „Morpholin- oder Phenanthrengruppe" nicht viel ändert.

§ 2.

Darstellung, Nachweis und Vorkommen von Alkaloiden.

Allgemeine Regeln für die Darstellung von Alkaloiden aus Pflanzenorganen lassen sich nicht geben, und oft sind die Schwierigkeiten, in speziellen Fällen Alkaloide nachzuweisen, keine geringen. Gewisse flüchtige Basen, wie das Coniin und Nikotin, lassen sich aus dem mit Alkali digerierten Material im Wasserdampfstrome abdestillieren und im Destillate leicht nachweisen. Eine Reihe von Basen, wie Morphin, Thebain, können an charakteristischen Sublimaten erkannt werden, da sie unzersetzt sublimierbar sind[6]). Im Wasserextrakte der Pflanzenteile finden sich wohl die meisten Alkaloide, wo ihre Existenz durch Niederschläge mit Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure in saurer Lösung, und anderen „Alkaloidreagentien", sowie durch den bitteren Geschmack und die toxischen Eigenschaften häufig vermutet werden kann. Man gewinnt häufig Alkaloide ziemlich rein, wenn man das Material mit schwach angesäuertem Wasser erschöpft, das Extrakt neutralisiert, einengt, und nach vorherigem Zusatz von Alkali mit Äther ausschüttelt. Besonders hat sich Chloroform als Extraktionsmittel bewährt, da sich die meisten Alkaloide darin am besten lösen; andere

1) S. HOOGEWERFF u. W. A. VAN DORP, Rec. trav. chim. Pays-Bas, Tome IV, p. 125 (1885). Synthesen des Isochinolin: S. GABRIEL, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 1653 (1886): C. POMERANZ, Mon. Chem., Bd. XV, p. 299 (1894). — 2) LADENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 1403 (1889). — 3) A. PICTET, Die Pflanzenalkaloide. In deutscher Bearbeitung von R. WOLFFENSTEIN (1900). — 4) BRÜHL, HJELT u. ASCHAN, Die Pflanzenalkaloide (1900); Sep. aus ROSCOE SCHORLEMMER, Lehrbuch d. organ. Chem., Bd. VIII. — 5) J. SCHMIDT, Über die Erforschung d. Konstitut. u. die Versuche zur Synthese d. Pflanzenalkaloide (1900). — 6) Vgl. hierzu W. BLYTH, Journ. pharm. chim. (4), Tome XXIX, p. 105 (1879).

Lösungsmittel sind nicht so allgemein anwendbar[1]). Eine von BECKURTS und MÜLLER[2]) ermittelte Löslichkeitstabelle für eine Reihe wichtiger Alkaloide sei auszugsweise wiedergegeben. (1 Teil Alkaloid löslich in x Teilen.)

	Äther	Benzol	Chloroform	Petroläther	Tetrachlorkohlenst.	Wasser
Akonitin	69,4	unter 1+1	unter 1+1	4727,9	50,2	1845,7
Atropin	45,3	25,05	1,47	1211,7	151,2	56,1
Brucin	133,5	90,1	unter 1+1	1140,5	1286,4	1775,8
Chinidin	128,8	40,8	„ 1+1	4155,3	177,0	4943,0
Chininhydrat	61,7	486,9	„ 1+1	9750,7	491,6	174,2
Cinchonidin	474,5	1010,2	10,75	2103,1	1967,0	3918,8
Cinchonin	1000,8	1833,8	143,3	2985,9	2770,1	4182,6
Cocain	8,62	1,0	unter 1+1	42,2	unt. 1+1	563,3
Colchicin	796,2	106,5	„ 1+1	1737,1	829,6	10,4
Hydrastin	197,3	11,25	„ 1+1	1366,1	810,9	30000
Hyoscyamin	49,5	130,0	„ 1+1	1018,8	1722,7	281,5
Morphin	7632,1	1599,1	1525,5	1170,7	6396,4	3522,8
Strychnin	2317,4	129,9	unter 1+1	10715,5	632,0	4804,2

Doch ist Chloroform wie Tetrachlorkohlenstoff nicht immer ein ganz indifferentes Agens.

Von physikalischen Eigenschaften der Alkaloide hat sich als sehr wichtig die optische Aktivität der natürlichen Pflanzenbasen erwiesen, welche BOUCHARDAT[3]) bereits studiert hatte. In neuester Zeit haben DOBBIE und LAUDER[4]) die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, daß auch die Untersuchung der Absorptionsspektren bei den Alkaloiden eine große Bedeutung besitzen kann zur Feststellung von Konstitution und Verwandtschaft. Versuche, die für die einzelnen Alkaloide charakteristischen Brechungsindices mit Hilfe einer mikroskopischen Methode zu ermitteln, rühren von KLEY[5]) her.

Die Lokalisation des natürlichen Vorkommens der Alkaloide in den Pflanzen bietet die größte Mannigfaltigkeit. Wie es Pflanzen gibt, in denen wohl kein Organ alkaloidfrei genannt werden kann, so ist in anderen Fällen der Alkaloidgehalt auf den Samen, die Rinde, auf unterirdische Reservestoffbehälter beschränkt. Zur Konstatierung des Vorkommens der Alkaloide in den Geweben hat man große Sorgfalt darauf verwendet, mikroskopische Methoden zum Nachweise der Alkaloide überhaupt, sowie einzelner spezieller Alkaloide ausfindig zu machen. Jedenfalls sind aber die Schwierigkeiten dieser Methodik noch lange nicht überwunden, und man kann bezüglich der Leistungsfähigkeit dieser Alkaloidproben geteilter Ansicht sein. Insbesondere waren die älteren Untersuchungen, wie jene von LINDT[6]), sicher mit Fehlern behaftet, welche zu falschen Schlußfolgerungen, wie zur Annahme der Lokalisation

---

1) Über Löslichkeit und Extraktion von Alkaloiden vgl. u. a. A. LÖSCH, Chem. Centr., 1879, p. 812; A. H. LAFEAN, Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 69 (Alkohol); E. SPRINGER, Pharm. Ztg., Bd. XLVII, p. 82; Apoth.-Ztg., Bd. XVII, p. 225 (1902); GORDIN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 214 (1901); PROELSS, Apoth.-Ztg., Bd. XVI, p. 434 (1901); C. KIPPENBERGER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXXIX, p. 290 (1900). — 2) H. BECKURTS u. W. MÜLLER, Apoth.-Ztg., Bd. XVIII, p. 208 (1903). — 3) BOUCHARDAT, Ann. chim. phys. (3), Tome IX, p. 213 (1843). — 4) J. DOBBIE u. A. LAUDER, Proc. chem. soc., Vol. XIX, p. 7 (1903). — 5) P. KLEY, Rec. trav. chim. Pays-Bas, Tome XXII, p. 367 (1904). — 6) O. LINDT, Zeitschr. wiss. Mikr., Bd. I, p. 237 (1884). Die übrige ältere Literatur über mikroskopischen Alkaloidnachweis ist in der folgend zitierten Arbeit ERRERAS zu ersehen.

der Strychnosbasen in den Zellmembranen des Samennährgewebes, führten. ERRERA, MAISTRIAU und G. CLAUTRIAU[1]) berichteten über gelungene Versuche, die Alkaloide durch mikroskopische Niederschläge in den Zellen mittelst Jodjodkalium nachzuweisen. Doch hat sich auch diese Methode in den Händen von BARTH[2]) als nicht ganz zuverlässig erwiesen und CLAUTRIAU[3]) räumte späterhin ein, daß Irrungen bei dieser Methode möglich seien und man Kontrollproben zu Hilfe nehmen solle: ERRERA[4]) empfahl, als Vergleichsobjekte Schnitte zu untersuchen, denen durch Behandlung mit weinsaurem Alkohol die Alkaloide vor der Fällung mit Jodjodkali entzogen worden sind. Besonders negative Resultate sind bei der Jodjodkaliummethode gänzlich unverwertbar, da manche Basen durch das Reagens überhaupt nicht gefällt werden. Außerdem sind Täuschungen über die Menge des vorhandenen Alkaloides oft möglich. Einige spezielle mikrochemische Alkaloidreaktionen hat später MOLISCH[5]) angegeben. In bestimmten Fällen erzielte BARTH gute Erfolge mit der Einwirkung von Jod, Brom, Salzsäure, Salpetersäure in Dampfform auf die Schnitte. Jod und Brom geben öfters gut kristallisierende Substitutions- oder Additionsprodukte. Die Alkaloidfällungsreagentien allein waren selten erfolgreich zu verwenden; auch die Modifikation, im Alkaloidniederschlage das Metall (Hg, Au, Pt) durch H_2S nachzuweisen, bewährte sich nicht sehr. In manchen Fällen, wie in dem Pfeffersamen, kann man das Alkaloid allerdings direkt leicht kristallinisch nachweisen. In neuester Zeit hat sich POZZI-ESCOT[6]) sehr eingehend mit dem mikroskopischen Aussehen der Alkaloidniederschläge befaßt, ohne jedoch zu praktisch befriedigenden Resultaten kommen zu können. Auch VADAM[7]) hat zahlreiche Beobachtungen in dieser Richtung gesammelt. Daß man in manchen Fällen das ERRERAsche Verfahren mit Jodjodkalium mit Vorteil anwenden kann, zeigen die Erfahrungen von FELDHAUS[8]) über die Daturabasen.

Überhaupt wird man in jedem Falle das geeignete Verfahren erst aufsuchen müssen, und der Erfolg wird sowohl von der Eigenart des Materials als von der Alkaloidspecies sehr beeinflußt. Alle die genannten Verfahren sind aber nur qualitativ; für physiologische Untersuchungen über Vorkommen und biologische Bedeutung der einzelnen Alkaloide reichen dieselben ohne Beiziehung quantitativer Methoden in keiner Weise aus. Leider sind in der bisherigen Literatur Arbeiten, welche sich quantitativer Alkaloidbestimmungsmethoden bedienen, noch recht spärlich. Vor allem bedürfen die schönen Untersuchungen von LOTSY[9]) über die Cinchonabasen einer Ergänzung durch quantitative Methoden; FELDHAUS hat bei seinen Studien über die Physiologie der Datura-Alkaloide sich bereits quantitativer Methoden bedient. Von Vorteil werden Modifikationen der bei der Physiologie des Koffeins ge-

1) L. ERRERA, MAISTRIAU u. CLAUTRIAU, Localisation et signification des alcaloides, Bruxelles 1887. — 2) H. BARTH, Bot. Centr., Bd. LXXV, p. 225 (1898); Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, Heft 5 (1898). — 3) G. CLAUTRIAU, Nature et signification des alcaloïdes végétaux, Bruxelles 1900, p. 36. — 4) ERRERA, Annal. soc. belg. microsc., Tome XIII, p. 73 (1889). — 5) H. MOLISCH, Grundriß einer Histochemie der pflanzlichen Genußmittel, Jena 1891. — 6) E. POZZI ESCOT, Compt. rend., Tome CXXXI, p. 1062 (1901); Tome CXXXII, p. 920, 1062 (1901); Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 744; 1902, Bd. I, p. 1177. — 7) VADAM, Journ. pharm. chim. (6), Tome IV, p. 485 (1896); Tome V, p. 100 (1897). — 8) J. FELDHAUS, Quantit. Untersuch. d. Verteilung des Alkaloides von Datura, Marburg 1903. — 9) LOTSY, Mededeelingen van de Laboratoria der Gouvernments Kina-onderneming, No. I, 1898.

schilderten Methoden von KELLER und BEITTER gewiß auch hier sein[1]); dieselben müssen aber für jeden Fall genau angepaßt werden, und ob man das Alkaloid direkt wägen kann, ob Titration mit Säure vorteilhaft ist etc. läßt sich nicht allgemein angeben; die flüchtigen Basen beanspruchen selbstverständlich besondere methodische Maßnahmen. Bei der äußerst verschiedenen Natur der Alkaloide darf man allgemein gültige Regeln für die Methodik nicht erwarten. Da man für derartige Bestimmungen in der Regel keinen großen Materialaufwand nötig hat, lassen sich auch zahlreiche Fragen bezüglich Lokalisation der Alkaloide auf diesem Wege einer Lösung zuführen.

Nach vielfachen Beobachtungen können Alkaloide in allen Teilen der Frucht und des Samens auftreten. Nach BARTH sind die Alkaloide bei Conium in der Fruchtschale, bei Peganum Harmala und Colchicum autumnale in der Samenschale außerhalb der Nährschicht lokalisiert; bei den Solanaceen sollen sie nach BARTH in der Samenschale, in der Nährschichte, und spurenweise in Endosperm und Embryo vorkommen. während in den Untersuchungen von CLAUTRIAU[2]), MOLLE[3]), SIIM JENSEN[4]) und FELDHAUS übereinstimmend gefunden wurde, daß nur in den obliterierten Schichten der Samenschale bei Atropa, Hyoscyamus und Datura Alkaloid gefunden wird, während alle anderen Teile des Samens alkaloidfrei sind; dieses später alkaloidreiche Gewebe ist im unreifen Samen stark entwickelt und reich an Stärke. Bei Conium fand CLAUTRIAU die Alkaloide lokalisiert in den das Endosperm umgebenden beiden Zelllagen und im Perikarp. Bei Aconitum und Delphinium ist nach CLAUTRIAU das Alkaloid nur im Nährgewebe enthalten; bei Delphinium staphysagria gleichmäßig verteilt, bei Aconitum mehr in den peripheren Schichten. Embryo und Samenschale sind hier alkaloidfrei. Bei Strychnos finden sich die Alkaloide im Zellinhalte des Nährgewebes und des Embryo. Lupinus scheint das Alkaloid nur in den Kotyledonen zu enthalten. Bei den Genisteen ist es nach AUDEMARD[5]) ebenso. Gänzlich alkaloidfrei sind nach CLAUTRIAU die Samen von Papaver und Nicotiana, trotz einiger entgegenstehender Angaben. Die Areca-Alkaloide sind nach BARTH im Endosperm, das Physostigmin im Embryo der Calabarbohne lokalisiert. Das Piperin ist nach MOLISCH nur im Perisperm von Piper nigrum enthalten.

In den Vegetationspunkten der Sprosse sind die Alkaloide oft über alle Zellen verbreitet oder sie häufen sich in der Nähe der Leitbündel an [ERRERA[6]), CLAUTRIAU]. CLAUTRIAU führte auch den Nachweis, daß Daturasamen, denen er die alkaloidführenden Zellschichten genommen hatte, normal keimten und der Embryo eine große Menge Alkaloid im Vegetationspunkt von Sproß und Wurzel enthielt; man kann daraus auf eine Neubildung der Alkaloide im Keimungsprozesse schließen. In den weiter ausgebildeten Teilen der Sprosse pflegen die Alkaloide in den den Leitbündeln nächst gelegenen Parenchymzellen, im Pericykel, auch

1) Über solche Modifikationen u. a. A. B. LYONS, Pharmaceut. Review, Vol. XXI, p. 428 (1903); A. PANCHAUD, Schweiz. Wochenschr. Pharm., Bd. XLI, p. 483 (1903). — 2) G. CLAUTRIAU, Annal. soc. belg. microsc., Tome XVIII (1894), p. 35. Auch ELFSTRAND, Studien öfver alkaloid. lokalisation, Upsala 1895. — 3) TH. MOLLE, Rech. microchim. comparée sur la localisat. des alcaloïdes dans les Solanacées, Bruxelles 1895. Andere ältere Literaturangaben bei CLAUTRIAU, l. c., 1894. 4) SIIM-JENSEN, Beitr. z. bot. Kenntn. v. Hyoscyamus, Stuttgart 1901. — 5) AUDEMARD, Bot. Centr., Bd. XCV, p. 182 (1904). — 6) L. ERRERA, Biolog. Centr., Bd. VII, p. p. 201 (1887). Vgl. auch WILDEMAN, Bull. soc. belg. microsc., Tome XVIII, p. 101 (1892).

in gewissen Bastelementen, aber nie in den Siebröhren, aufzutreten. Nach den Erfahrungen von CLAUTRIAU und MOLISCH[1]) sind bei den Papaveraceen die Milchröhren als die alkaloidführenden Organe anzusehen; bei Papaver fand CLAUTRIAU[2]) Alkaloid noch in der Epidermis, besonders in der Epidermis der grünen Kapseln, schon weniger in jener der Kapselstiele, ganz alkaloidfrei ist die Epidermis der Wurzeln. Auch die Haare zeigen häufig bei verschiedenen Pflanzen Alkaloid im Zellinhalte. Seit ERRERAS Untersuchungen ist häufig hervorgehoben worden, daß die Alkaloide in der Stengelperipherie, im Kollenchym, Rindenparenchym vorzüglich gefunden werden; selbst das junge Holz kann nach MOLLE noch alkaloidführend sein. SIIM-JENSEN fand auch im Stengelmark von Hyoscyamus reichlich Alkaloid. Die älteren Achsenteile enthalten meist viel weniger an Alkaloiden; doch zeigt das Beispiel des Berberin im Holze der Berberisarten, daß selbst im alten Holzteil Alkaloide vorkommen können. Daß in den Chinarinden des Handels die Parenchymzellen als Sitz der Alkaloide zu gelten haben, geht aus den Untersuchungen von PARFENOW[3]) und TSCHIRCH[4]) hervor.

Für die Wurzeln von Datura hat MOLLE gezeigt, daß sie im jugendlichen Zustande alkaloidreich sind; es soll hier besonders der Holzteil die Basen enthalten. In älteren Wurzeln ist der Alkaloidgehalt meist nicht groß, und die Alkaloide werden in den Markstrahlen, Phellodermzellen und Parenchymzellen der Rinde gefunden; doch ist die alte Wurzel von Punica Granatum, wo ebenfalls die Rinde Sitz der Alkaloide ist, als alkaloidreich bekannt, und zahlreiche andere Objekte des Drogenhandels zeigen ein ähnliches Vorkommen von Alkaloiden. In den Seitenwurzeln von Datura fand FELDHAUS mehr als doppelt soviel Alkaloide (0,25 Proz.) als in der Hauptwurzel (0,10 Proz.).

Daß die Keimblätter oft sehr reich an Alkaloiden sind, wurde bereits erwähnt. In den Laubblättern sind die Basen oft in der Epidermis stark angehäuft, auch in der nächsten Umgebung der Leitbündel, in deren Scheiden, und ferner in Phloëmelementen lokalisiert; bei Cinchona fand LOTSY die unmittelbar unterhalb der Epidermis befindliche Zellschicht sehr reich an Alkaloiden. Auch das Mesophyll kann Alkaloide führen. Doch ließ sich für die Solanaceenblätter feststellen, daß die weitaus größte Alkaloidmenge in den Blattnerven sich findet. FELDHAUS bestimmte bei Datura den Alkaloidgehalt im Mesophyll mit 0,48 Proz., in Mittel- und Sekundärnerven 1,39 Proz. und in den Blattstielen derselben Blätter mit 0,69 Proz. Alkaloid. Nach SCHMIDT[5]) enthält auch bei Hyoscyamus das Blattparenchym weniger Alkaloide als die Blattstiele.

Eine Übersicht über den Alkaloidgehalt der verschiedenen Organe von Datura Stramonium läßt sich nach FELDHAUS durch nachstehende Zahlen geben:

Reife Samen	0,33	Proz.	Corolle	0,43	Proz.
Hauptwurzeln	0,10	„	Kelchröhre	0,30	„
Seitenwurzeln	0,25	„	reif. Perikarp	0,082	„
Hauptachse	0,09	„	Placenta d. reif. Frucht	0,28	„
jüngste Sproßzweige	0,36	„	der reife Samen	0,48	„
Blätter	0,39	„	die Keimlinge daraus	0,67	„
Stempel	0,54	„			

1) H. MOLISCH, Stud. üb. Milch- u. Schleimsaft (1901), p. 71. — 2) CLAUTRIAU, Mém. soc. belg. microsc., Tome XII, p. 67 (1888). — 3) PARFENOW, Dissert. Dorpat, 1885. — 4) A. TSCHIRCH, Biolog. Centr., Bd. VII, p. 606 (1887). — 5) E. SCHMIDT, Apoth.-Ztg., 1900, No. 2.

In den Pollenkörnern wurden Alkaloide bisher nicht angegeben.

In den meisten Fällen kommen wohl die Alkaloide gelöst im Zellsafte vor, sowie in Vakuolen des Protoplasmas[1]), sobald es sich um Zellen in Lebenstätigkeit handelt. Dort, wo Alkaloide in den wasserarmen ruhenden Zellen des Embryos oder des Nährgewebes ruhender Samen vorkommen, wird möglicherweise eine diffuse Verteilung der Alkaloide im Zellplasma vorliegen, was allerdings noch zu erweisen ist. Sowohl bei der Alkaloidbildung und Lokalisation in der Pflanze, als auch bei Intoxikationen von Tieren durch Alkaloide[2]) sind Speicherungserscheinungen oft sehr auffällig. Für die Milchröhren hat MOLISCH darauf aufmerksam gemacht, daß hohe Alkaloidkonzentrationen ihres Inhaltes anzunehmen sind, und derartige Vorkommnisse liegen auch bei den subepidermalen Zellen der Cinchonablätter nach LOTSY vor. Da wir durch OVERTONS Untersuchungen wissen, daß die Alkaloide leicht durch die Plasmahaut passieren und zu den „lipoidlöslichen Stoffen“ gehören, liegt es nahe, daran zu denken, daß auch diese Speicherungsprozesse nach dem Gesetze der Verteilung auf verschiedene Lösungsmittel zu erklären sind, und die Produktion von Substanzen, in denen die Alkaloide sehr gut löslich sind, das wirksame Mittel darstellt, womit das Protoplasma gewisser Zellen die Basen festhält. Daß unter Umständen, besonders in nicht mehr lebenstätigen Zellen, auch die Membranen von Alkaloiden imbibiert sein können, ist vom Berberin bekannt, welches die Zellhäute des Holzes lebhaft gelb färbt. Vielleicht findet sich auch im Strychnosendosperm ein kleiner Teil der Alkaloide von den Zellwänden imbibiert.

Welche Bedeutung der Stereoisomerie der Alkaloide, welche sehr häufig konstatiert werden konnte, in physiologischer Hinsicht zukommt, ist bisher nicht erforscht[3]); es ist anzunehmen, daß bei Produktion und Speicherung von Alkaloiden die Eigenart, welche sich in den optisch aktiven Modifikationen dieser Stoffe ausprägt, durchaus keine unwesentliche Rolle spielt.

§ 3.

Bedeutung und Entstehung der Alkaloide im pflanzlichen Stoffwechsel.

Die Frage, welche Bedeutung und welche Entstehung den Alkaloiden im pflanzlichen Stoffwechsel zuzuschreiben ist, dürfte durch die in neuester Zeit zutage tretende Neigung, die mikrochemische Methodik durch quantitative Alkaloidbestimmungen zu ersetzen, wesentliche Förderung erfahren. Die Studien über Verteilung der Alkaloide in den Geweben, welche ohnehin oft an Unsicherheit der qualitativ mikrochemischen Reaktionen zu leiden hatten, haben, wie in § 2 dargelegt, zwar eine große Reihe von Tatsachen ergeben, welche jedoch durchaus vieldeutig sind und in keiner Richtung bestimmte Schlußfolgerungen zulassen, da es sich obendrein um ein Gebiet handelt, auf welchem Verallgemeinerungen von besser untersuchten Fällen aus, zu den mißlichen Dingen gehören.

Einige Ansichten lassen sich aber wohl jetzt schon abweisen, was insbesondere von der Meinung gilt, daß die Samenalkaloide Reserve-

1) Vgl. hierzu W. C. STAL, Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 49. — 2) Hierzu u. a. W. STRAUB, Pflüg. Arch., Bd. XCVIII, Heft 5—6 (1903), p. 233. — 3) In toxikologischer Hinsicht vgl. die Untersuchungen von CUSHNY, Journ. of Physiol., 1903.

stoffe, nach Art der Aminosäuren, darstellen. Das reichliche Vorkommen mancher Alkaloide gibt uns keinen Grund zur Annahme, daß eine Wiederverwendung der Stoffe unbedingt erfolgen müsse, wie es MOLISCH vom Piperin vermutete. HECKEL[1]) versuchte experimentell darzutun, daß das Eserin bei der Keimung von Physostigma, die Alkaloide der Strychnos nux vomica und von Datura ebenso bei der Keimung verschwinden. CLAUTRIAU[2]) hat diese Ansichten wohl ausreichend widerlegt und konnte HECKELS Versuchsresultate in keinem Falle bestätigen. Daß Versuchsfehler durch Auslaugen der Alkaloide durch die Bodenflüssigkeit leicht unterlaufen können, hat FELDHAUS erwiesen, welcher die von BARTH angegebene successive Verminderung des Alkaloidgehaltes bei der Keimung des Daturasamens auf diese Ursache zurückführen konnte. Bei der Keimung der Samen findet im Gegenteil, soweit bekannt, eine Vermehrung der Alkaloide statt, und CLAUTRIAUS Versuche, die nach Entfernung der alkaloidhaltigen Schalenschicht von Datura eine Neubildung von Alkaloiden in den Vegetationspunkten des Keimlings sicherstellten, zeigen wohl ausreichend die Tatsache einer Alkaloidneubildung im Keimling von Datura an; dabei liegt es nahe anzunehmen, daß diese Neubildung auf Kosten des umgesetzten Reserveeiweiß im Samen erfolgt.

Auch die von FELDHAUS gewonnenen Resultate machen es sehr wahrscheinlich, daß das im Keimling von Datura vorhandene Alkaloid nicht der Samenschale entstammt, sondern in den Pflänzchen neugebildet wurde. Während der Samenreife von Datura sammeln sich nach den Erfahrungen von CLAUTRIAU und von FELDHAUS die Alkaloide allmählich an und erreichen ihre höchste Quantität zur Zeit der Samenreife. Im ganzen erweckt das Auftreten der Alkaloide während der Reifung der Samen und ihr Verhalten bei der Keimung nicht den Eindruck, daß diese Stoffe eine Bedeutung als intermediäre Produkte im Stoffwechsel haben, wenn auch ein definitives Urteil erst gefällt werden kann, sobald Bestimmteres über den Chemismus der Alkaloidentstehung bekannt sein wird. Was das Schicksal der Alkaloide in der Samenschale von Datura bei der Keimung anbelangt, so hat FELDHAUS jedenfalls gezeigt, daß die in den Boden gelangenden Samen ihr Alkaloid langsam an die Bodenfeuchtigkeit abgeben. Da das Daturaalkaloid von Bakterien und Pilzen schwer angegriffen wird, vermutet FELDHAUS, daß dieses Umgebensein der Samen von einer alkaloidhaltigen Zone eine Schutzwehr gegen Angriffe von Tieren abgeben kann. Wenn diese biologische Einrichtung auch für diesen einen Fall zugegeben wird, so bleibt dennoch die Bedeutung des großen Alkaloidreichtums vieler Samennährgewebe, welche ihr Alkaloid nicht nach außenhin abgeben, noch ganz unerklärt. CLAUTRIAU[3]) bemühte sich, durch Untersuchung des Alkaloidgehaltes reifender Mohnkapseln zu eruieren, ob die Alkaloide während der Samenausbildung als Material für die Bildung von Reserveeiweißstoffen dienen. Aus der Tatsache, daß während der Reifung der Frucht und des Samens der Alkaloidgehalt in den Fruchtgeweben abnimmt, kann man jedoch kaum folgern, daß die Alkaloide Material für die Eiweißbildung darstellen; das Resultat ist vieldeutig, und der Annahme, daß das Minus an Alkaloiden in der reifen Kapsel mit der Eiweißbildung direkt zusammen-

---

1) E. HECKEL, Compt. rend., Tome CX, p. 88 (1890). — 2) CLAUTRIAU, Nature et signification des alcaloïdes végétaux, Bruxelles 1900. — 3) CLAUTRIAU, Bull. soc. belg. micr., Tome XVIII (1894).

hängt, stehen manche Bedenken im Wege. CLAUTRIAUS Meinung, daß die Alkaloide Schutzstoffe darstellen, ist in besonders ausgeprägter Weise durch ERRERA geäußert worden, und man mag in der Tat für diese Anschauung noch relativ die besten Gründe ins Treffen führen können. Dafür wurde unter anderem auch ihre Lokalisation in peripheren Gewebslagen, Haaren, Rinden, in den Milchsäften etc. geltend gemacht. Der Schutz dürfte sich in erster Linie auf Angriffe von Tieren beziehen lassen, doch können Beobachtungen, wie jene von PEIRCE[1]), wonach Cuscuta epilinum auf den giftigen Euphorbien wohl Haustorien erzeugt, nicht aber zu gedeihen vermag, auch eine Erweiterung des Gedankens auf Schutz gegen pflanzliche Parasiten gestatten: übrigens sind viele Parasiten gegen die Gifte ihrer Nährpflanzen wieder augenscheinlich immun, wie das Vorkommen der Hemileia auf Coffea, der Phytophthora auf Nicotiana zeigt. Übrigens ist Immunität gegen Alkaloide auch bei Tieren durchaus keine vereinzelte Erscheinung, wie die Unschädlichkeit des Morphins für Tauben und das Verzehrtwerden der Atropafrüchte durch Vögel und andere Vorkommnisse zeigen.

Die Versuche, eine Abhängigkeit des Alkaloidgehaltes der Blätter verschiedener Pflanzen von verschiedenen äußeren Einflüssen zu finden, haben bisher ebenfalls kein bestimmtes Ergebnis zu Tage gefördert. VOGEL[2]) hatte behauptet, daß der Einwirkung des Sonnenlichtes bei der Erzeugung der Alkaloide eine Rolle zukommt; doch haben weder die Versuche von CLAUTRIAU noch die Experimente von FELDHAUS einen Unterschied im Alkaloidgehalte von verdunkelten und belichteten Keimpflanzen ergeben, womit allerdings diese komplizierte Frage noch nicht entschieden ist. FELDHAUS konnte auch durch eine ausgiebige Düngung mit Chilisalpeter keine Änderung des normalen Alkaloidgehaltes von Datura herbeiführen.

Viel bestimmtere Resultate konnte LOTSY[3]) bezüglich der Alkaloidbildung in den Blättern bei Cinchona und Strychnosarten sammeln, wie denn überhaupt die vielen alkaloidreichen Gewächse der Tropen für die einschlägigen Untersuchungen das richtige Material liefern. In den Blättern der Cinchonen ist nach den Untersuchungen von DE VRY und HOWARD kein Chinin oder Cinchonin vorhanden, sondern ein Gemisch nicht kristallisierbarer Alkaloide in der Menge von etwa 0,11 Proz. der Blatttrockensubstanz. Nach LOTSYS Ergebnissen wächst die absolute Alkaloidmenge während der Ausbildung der Blätter stetig heran. Auch konnte LOTSY an diesem Material deutlich beweisen, daß in der Nacht eine Abnahme des Alkaloidgehaltes der Blätter stattfindet. In abgeschnittenem Blättern blieb der Alkaloidgehalt sowohl im Licht als bei Lichtentziehung gleich, und dieses Verhältnis wurde selbst durch Darreichung von Zuckerlösung nicht geändert. Bei Datura erzielte FELDHAUS nur negative Resultate, die aber nach keiner Richtung beweisend sind, während nach LOTSY auch für die javanischen Strychnosarten sich die Bedeutung der Blätter als Bildungsstätten der Rinden- (und vielleicht auch Samen)alkaloide wahrscheinlich machen läßt. Als LOTSY alkaloidfreie Cinchonablätter auf 0,25-proz. NH_4Cl-Lösung schwimmen ließ, konnte er nach einigen Tagen reichliche Gegenwart von Alkaloid in den Blättern nachweisen. Zum definitiven Beweis, daß die Blätter diese

1) G. J. PEIRCE, Ann. of Bot., Vol. VIII, p. 84 (1894). — 2) A. VOGEL, Chem. Centr., 1885, p. 756. — 3) J. P. LOTSY, Mededeeling uit 's Lands Plantentuin, Batavia 1899.

Rolle bei der Formierung der Alkaloide besitzen, und die Alkaloide aus den Blättern nach den Rindenteilen und anderen alkaloidführenden Organen der Pflanze auswandern, wobei sie nur bestimmte Umbildungen erfahren, steht allerdings noch die Anwendung quantitativer Methoden aus.

Die Beurteilung der physiologischen Bedeutung der Alkaloide im Stoffwechsel hat ferner in Betracht zu ziehen, daß es bei zwei nahe verwandten Arten in einem Fall zur reichlichen Alkaloidbildung kommen kann, im anderen Falle aber nicht. Selbst bei derselben Pflanzenart kann unter Umständen die Alkaloidbildung ausbleiben. Ein viel zitiertes Beispiel dieser Art ist Conium maculatum, welches in Schottland kein Coniin bilden soll [ROCHLEDER [1])]. Nach VOGEL [2]) ist in den Cinchonaexemplaren unserer Gewächshäuser, welche allerdings nur „Wassertriebe" produzieren, kein Chinin enthalten. Die Bedeutung solcher Befunde ist schwer richtig zu würdigen, da wir nicht wissen, inwiefern das Ausbleiben einer normalen Alkaloidbildung durch unbekannte regulatorische Vorgänge kompensiert wird, zumal wenn es sich um abnorme Lebensverhältnisse, wie z. B. bei Gewächshauspflanzen, handelt. Sollte in bestimmten Fällen die Alkaloidbildung ohne sonstige Alteration der Stoffwechselverhältnisse ausbleiben können, so hätten wir allerdings ein Recht, in Erwägung zu ziehen, ob die Alkaloidbildung zu den unentbehrlichen Vorgängen im Organismus gehören muß.

Vorläufig werden wir an der Meinung festzuhalten haben, daß es sich bei der Formierung von Pyridin- und Chinolinderivaten im pflanzlichen Organismus um sehr heterogene Prozesse handelt, deren Lebhaftigkeit durch reichlichen Umsatz von stickstoffhaltigen Verbindungen, Eiweißstoffen sehr gefördert werden kann, und welche in Organen, welche an der Eiweißneubildung stark beteiligt sind, stark in den Vordergrund treten können, ohne daß sich über den Zusammenhang der Alkaloidbildung mit anderen Stoffwechselvorgängen etwas sagen ließe.

Die Chemie kann uns derzeit über die relative Wahrscheinlichkeit, mit der die verschiedenen Pyridin- und Chinolinsynthesen für die Vorgänge im Pflanzenorganismus in Betracht kommen, nur spärliche oder gar keine sicheren Anhaltspunkte liefern. Wir wissen noch nicht mit Sicherheit, ob im Eiweißmolekül der Pyridinring anzunehmen ist oder nicht; nur der Pyrrolring ist mit großer Wahrscheinlichkeit im Eiweiß irgendwie vorgebildet, da man anscheinend regelmäßig Pyrrolidinkarbonsäure und eine zugehörige Oxysäure unter den hydrolytischen Produkten von Eiweißstoffen findet. Vielleicht kann noch für die physiologische Chemie der Alkaloide der Umstand Bedeutung gewinnen, daß in nicht seltenen Fällen unstreitig chemische Beziehungen zwischen der Säure, an welche das Alkaloid gebunden vorkommt, und der Base selbst vorhanden sind. So sehen wir im Milchsafte der Papaveraceen viele Alkaloide als Salze von Pyronkarbonsäure auftreten; es sind dies die Chelidonsäure, eine Pyrondikarbonsäure:

$$CO\left\langle\begin{matrix} CH=CH-C\cdot COOH \\ CH=CH-C\cdot COOH \end{matrix}\right\rangle O$$

und die Mekonsäure mit der Struktur einer Oxypyrondikarbonsäure:

$$CO\left\langle\begin{matrix} CH=C\cdot COOH \\ C\cdot OH=C\cdot COOH \end{matrix}\right\rangle O$$

1) ROCHLEDER, Phytochemie (1854), p. 344. — 2) A. VOGEL, Chem. Centr., 1885, p. 756.

DUNSTAN[1]) hat näher ausgeführt, wie aus diesen Säuren und Ammoniak der Pyridinring hervorgehen kann. Andererseits besteht ein chemischer Zusammenhang zwischen den Pyronderivaten und Äpfel- und Zitronensäure. Äpfelsäure liefert durch Wasserentziehung mit konzentrierter Schwefelsäure oder Zinkchlorid Cumalinsäure, über den Weg der Bildung von Oxymethylenessigsäure, welche sich zu Cumalinsäure kondensiert

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} OH\cdot CH\cdot COOH \\ | \\ CH_2\cdot COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} OH\cdot CH \\ \| \\ CH\cdot COOH \end{array};$$

$$2\left(\begin{array}{l} OH\cdot CH \\ \| \\ CH\cdot COOH \end{array}\right) = \begin{array}{l} CH = = = C\cdot COOH \\ | \qquad\qquad | \\ O\cdot CO\cdot CH = CH \end{array}$$

Cumalinsäure ist nun ein Pyronderivat:

$$CH\begin{array}{l} \diagup CH \text{———} CO \diagdown \\ \diagdown C\cdot COOH = CH \diagup \end{array} O$$

welches, wie PECHMANN und WELSH[2]) gezeigt haben, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak Hydroxynikotinsäure liefert. α-Pyron:

$$CH\begin{array}{l} \diagup CH = CH \diagdown \\ \diagdown CH - CO \diagup \end{array} O + NH_3$$

gibt α-Pyridon:

$$CH\begin{array}{l} \diagup CH = CH \diagdown \\ \diagdown CH - CO \diagup \end{array} NH + H_2O,$$

und α-Pyridon ist die tautomere Ketoform des α-Oxypyridin:

$$CH\begin{array}{l} \diagup CH = CH \diagdown \\ \diagdown CH - C\cdot OH \diagup \end{array} N.$$

Es ist immerhin möglich, daß diese Erfahrungen eine Nutzanwendung in der Physiologie der Alkaloidentstehung finden können, und LOTSY hat versucht, ähnliche Überlegungen auf die Entstehung der Chinaalkaloide anzuwenden, welche an die Chinasäure, eine Tetraoxy-hexahydrobenzoesäure von noch nicht sichergestellter Konstitution, in der Pflanze gebunden vorzukommen pflegen. Bisher ist es aber eigentlich noch nicht gelungen, die chemischen Analogien zwischen Alkaloiden und ihren Säuren biologisch auszubeuten.

Die Alkaloide sind sämtlich sehr reich an Kohlenstoff, von meist kleinem, seltener bedeutendem Stickstoffgehalt und meist sauerstoffarme, ja nicht selten sauerstofffreie Verbindungen. Dies kann man dahin deuten, daß sie an Orten entstehen, wo Kohlenstoff sehr reichlich zur Verfügung steht, wo aber sauerstoffarme Verbindungen vorherrschen. Als Oxydationsprodukte lassen sich die Alkaloide gewiß nicht ansehen. Die Bedeutung der Alkaloide als stickstoffhaltige Abfallsprodukte ist

1) W. R. DUNSTAN, Phil. Trans., 1887, p. 922; Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 525. — 2) H. v. PECHMANN u. W. WELSH, Chem. Centr., 1885, p. 185. Vgl. auch GUTHZEIT, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXV, p. 35 (1895); F. SEVERINI, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 1107.

auch keine große, nachdem relativ sehr kleine Quanta N als Alkaloid-N gefunden werden.

Mit der Eiweißchemie können wir die Alkaloide ebenfalls noch nicht in Zusammenhang bringen, obwohl es nicht unwahrscheinlich ist, daß Beziehungen zwischen den pflanzlichen Pyridin-, Pyrrol- und Chinolinbasen einerseits und gewissen Eiweißspaltungsprodukten andererseits bestehen. Diese Kapitel der Chemie sind noch viel zu wenig ausgebaut, als daß ein definitives Urteil heute zulässig wäre. Doch weiß man durch E. FISCHERs Untersuchungen, daß der Pyrrolidinring in den natürlichen Eiweißkörpern wahrscheinlich anzunehmen ist. WILLSTÄTTER und ETTLINGER[1]) haben überdies gezeigt, daß der Pyrrolidinring aus Methyl 1,4 Diaminovaleriansäure hervorgehen kann.

Überdies bestehen nach DENNSTEDT und VOIGTLÄNDER[2]) Beziehungen zwischen Pyrrol und Indol, von denen das letztere in der Skatolaminoessigsäure aus Eiweiß abgespalten werden kann. Es sei ferner auf die Entstehung von Pyrrol aus Diacetbernsteinsäureester, Ammoniak und primären Aminbasen [KNORR[3])] aufmerksam gemacht, und endlich auf die Möglichkeit, daß aus Tetramethylendiamin durch Ammoniakabspaltung Tetramethylenimid oder Pyrrolidin entstehen kann:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-NH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2-NH_2 \end{array} = NH_3 + \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad NH \\ CH_2-CH_2 \diagup \end{array}$$

aus dem durch Oxydation das Pyrrol

$$\begin{array}{l} CH=CH \diagdown \\ | \qquad\qquad NH \\ CH=CH \diagup \end{array}$$

erhalten werden kann. Zum Pyridin kann man einmal vom Pyrrol aus gelangen [DENNSTEDT und ZIMMERMANN[4])]; es kann ferner aus Diaminobasen hervorgehen, indem Pentamethylendiamin (welches aus dem Eiweißspaltungsprodukt Lysin neben CO_2 erhalten wird), durch Ammoniakabspaltung Piperidin liefert[5]):

$$CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH_2-CH_2-NH_2 \\ \diagdown CH_2-CH_2-NH_2 \end{array} = NH_3 + CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2-CH_2 \diagup \end{array} NH$$

und letzteres bei Oxydation in Pyridin überzuführen ist[6]):

$$CH_2 \begin{array}{l} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2-CH_2 \diagup \end{array} NH + 3O = 3\,H_2O + CH \begin{array}{l} \diagup CH-CH \diagdown \\ \diagdown CH=CH \diagup \end{array} N$$

Die Diaminosäuren vermögen übrigens mehrfach in Pyridinderivate überzugehen, und DRECHSEL[7]) hat gezeigt, daß Lysin beim Erhitzen neben Kohlenoxyd, Ammoniak, Wasser, Tetrahydropyridin geben dürfte, unter intermediärer Bildung von Amidovaleraldehyd.

---

1) R. WILLSTÄTTER u. ETTLINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 620 (1902). — 2) DENNSTEDT u. VOIGTLÄNDER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 476 (1894). — 3) L. KNORR, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 299, 1558 (1885). Über Entstehung von Pyrrol aus Glutaminsäure L. HAITINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 421 (1881). — 4) DENNSTEDT u. ZIMMERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 3316 (1885). — 5) Vgl. hierzu auch J. v. BRAUN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3583 (1904). — 6) LADENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 3100 (1885). — 7) DRECHSEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 3502 (1892).

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup\;\diagdown \\ CH_2\;CH_2 \\ |\quad\;| \\ CH_2\;CH_2 \\ |\quad\;| \\ NH_2\;NH_2 \end{array} = CO + NH_3 + \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup\;\diagdown \\ CH_2\;CH_2 \\ |\quad\;| \\ CH_2\;COH \\ | \qquad \\ NH_2 \qquad \end{array} ; \quad \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup\;\diagdown \\ CH_2\;CH_2 \\ |\quad\;| \\ CH_2\;COH \\ | \qquad \\ NH_2 \qquad \end{array} = \begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup\quad \\ CH_2\;CH \\ |\quad\;\| \\ CH_2\;CH \\ \diagdown\;\diagup \\ NH \end{array} + H_2O$$

Auch ELLINGER[1]) hat auf die Möglichkeit der Bildung des Pyridinringes aus δ-Aminosäuren hingewiesen. Zur weiteren Untersuchung fordert sodann der Nachweis von LIPPMANN[2]) auf, daß im Rübensafte $\alpha\,\alpha'$-Dioxy-γ-Pyridinkarbonsäure (Citrazinsäure) vorkommt, nachdem derartige Befunde wichtige Aufschlüsse über die Entstehung von Pyridinderivaten im Pflanzenorganismus liefern können.

Es liegt schließlich außerdem für den Chinolinring und die denselben enthaltenden Basen die Möglichkeit eines Zusammenhanges mit Eiweißstoffen vor, nachdem die von LIEBIG[3]) im Hundeharn entdeckte Kynurensäure bei der Oxydation dasselbe Kynurin oder γ-Oxychinolin liefert, wie es nach den Versuchen von SKRAUP[4]) bei der Oxydation von Cinchonin und Cinchoninsäure entsteht. Kynurensäure ist, wie wir durch CAMPS[5]) wissen, die γ-Oxy-Chinolinkarbonsäure

$$\begin{array}{c} C{-}OH \\ \diagup\;\diagdown\quad\quad \\ C_6H_4 \quad\; C \cdot COOH \\ \qquad\quad | \\ \diagdown\;\diagup CH \\ N \end{array}$$

Nachdem bereits CAMPS auf die chemischen Beziehungen des Cinchonin, der Kynurensäure und der Indigogruppe hingewiesen hatte, gelang es vor kurzem ELLINGER[6]), zu zeigen, daß auf Tryptophandarreichung bei Hunden Kynurensäure zur Ausscheidung gelangt. Damit ist wohl ein biochemischer Zusammenhang zwischen Chinolinderivaten und Indolderivaten zum erstenmal erwiesen.

Wenn DRECHSEL[7]) sich einst dahin geäußert hatte, es erscheine nicht allzu kühn, einen Zusammenhang zwischen Alkaloidentstehung und Eiweißstoffen anzunehmen, wenn man bedenke, daß, wo Alkaloide im Pflanzenkörper entstehen, auch Eiweiß zugrunde gehe, so liegt dem in der Tat eine wichtige führende Idee zugrunde, wenn auch mit der Überlegung DRECHSELS die Modalitäten der Alkaloidentstehung nicht erschöpft sein sollten.

§ 4.

Die Alkaloide der Pyridingruppe.

Das von ANDERSON[8]) 1851 aus den trockenen Destillationsprodukten von Knochen („DIPPELsches Öl") zuerst isolierte Pyridin ist gegen-

---

1) ELLINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI (III), p. 3183 (1893). — 2) E. O. v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 3061 (1893). — 3) LIEBIG, Lieb. Ann., Bd. LXXXVI, p. 125 (1853). — 4) ZD. SKRAUP, Mon. Chem., Bd. VII, p. 518. — 5) R. CAMPS, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIII, p. 390 (1901). — 6) E. ELLINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1801 (1904). — 7) E. DRECHSEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3096 (1890). — 8) TH. ANDERSON, Trans. roy. soc. Edinburgh, Vol. XX, p. 251 (1851).

wärtig bereits aus einer großen Zahl von Pflanzenbasen durch Reduktion mit Zinkstaub oder in der Kalischmelze erhalten worden, so daß wir annehmen dürfen, in diesen Basen sei „der Pyridinring enthalten". KÖRNER[1]) hatte 1869 zuerst den Gedanken, das Pyridin C_5H_5N dem Benzol zu vergleichen, und ihm eine dem Benzolring analoge Struktur:

```
        CH
   HC ⁄   ⧹ CH
    ‖      |
   HC      CH
     ⧹   ⁄⁄
        N
```

zuzuschreiben, welche wir heute als „Pyridinring" allgemein anwenden. Der Ring des Pyridin ist sehr fest gefügt, bei der Reduktion mit Natrium geht das Pyridin quantitativ in Hexahydropyridin oder Piperidin $CH_2\langle{}^{CH_2 - CH_2}_{CH_2 - CH_2}\rangle NH$ über, welches wir als nativen Pflanzenstoff, sowie als Muttersubstanz von Pflanzenbasen ebenfalls bereits kennen.

Die Synthese des Pyridinringes aus Derivaten der Fettreihe ist bereits in einer größeren Zahl von Fällen gelungen, deren ausführliche Darlegung hier nicht unsere Sache sein kann[2]); auf die leichte Entstehungsweise von Pyridinderivaten aus den sauerstoffhaltigen Pyronderivaten wurde bereits oben aufmerksam gemacht. Gegenwärtig ist es noch nicht möglich eine dieser Synthesen zum Verständnisse physiologischer Vorgänge in der Pflanze zu verwerten. Aus Piperidin konnte KÖNIGS[3]) durch konzentrierte H_2SO_4 bei 300^0 wieder Pyridin gewinnen.

Aufspalten kann man das Piperidin leicht durch H_2O_2 unter Bildung von Aminovaleraldehyd:

$$CH_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}\rangle NH + O = CH_2\langle{}^{CH_2-COH}_{CH_2-CH_2NH_2}$$

Auch γ-Aminobuttersäure (Piperidinsäure) hat man aus Piperidinderivaten bei der Oxydation erhalten[4]). Beide Aminosäuren neigen zum Übergang in cyklische Verbindungen unter innerer Anhydridbildung. Der Zusammenhang von Piperidin und Aminosäuren bietet bedeutendes physiologisches Interesse. Daß Fälle vorkommen, in denen auch pflanzliche Organismen den Pyridinring relativ leicht aufspalten können, lehrt das von mir beobachtete relativ gute Gedeihen von Aspergillus niger in einer Nährlösung aus 1 Proz. nikotinsaurem Natron und 3 Proz. Rohrzucker. Vielleicht lassen sich noch in solchen Fällen aus Pilzkulturen Zwischenprodukte gewinnen, welche Licht auf die Art und Weise der Pyridinringspaltung werfen können.

Der Nachweis des Pyridinringes in Alkaloiden gelang sehr oft mittelst Destillation mit Kalk oder Ätznatron, oder durch Reduktion mit

1) KÖRNER, Giornale Accad. Palerm, 1869. — 2) Literatur hierzu: RAMSAY, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 736 (1877); MONARI, Jahresber. Chem., 1884, p. 924; MICHAEL, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 2020 (1885); STOEHR, Journ. prakt. Chem., Bd. XLIII, p. 153 (1887); SCHIFF u. PROSIO, Chem. Centr., 1895, Bd. II, p. 894; A. LIPP, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIX, p. 173 (1896). — 3) KÖNIGS, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 2341 (1879). — 4) Vgl. SCHOTTEN, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 643; Bd. XVII, p. 2521; Bd. XXI, p. 2235; GABRIEL, ibid., Bd. XXIII, p. 1767.

Zinkstaub in der Glühhitze. Es können aber auch durch Oxydationsmittel Pyridinderivate erhalten werden; so liefert Pilokarpinnitrat bei der Behandlung mit $KMnO_4$ Pyridintartronsäure und weiter Nikotinsäure. Salzsaures Coniin gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub die Base Conyrin, welche bei der Oxydation α-Pyridinkarbonsäure oder Pikolinsäure liefert. Nikotin gibt die β-Pyridinkarbonsäure oder Nikotinsäure reichlich und leicht bei verschiedenen Oxydationen. In anderen Fällen, wie beim Trigonellin, ergibt die Behandlung mit konzentrierter Salzsäure Pyridinkarbonsäure (hier Nikotinsäure neben Chlormethyl). Piperin zerfällt schon durch alkoholische Natronlauge leicht unter Abspaltung von Piperidin. In vielen anderen Fällen, wie bei den Basen der Atropingruppe, war wieder der Nachweis des Pyridinringes schwierig.

Da die Pyridinobasen nur „sekundären" oder „tertiären Stickstoff" enthalten, so geben sie die Isonitrilreaktion beim Erhitzen mit Chloroform und alkoholischem Kali und andere Reaktioneu primärer Aminbasen nicht. Sie gehen, wenn es sich um sekundäre Basen handelt, mit salpetriger Säure in Nitrosoderivate über; tertiäre Basen bleiben in dieser Reaktion unverändert oder werden zersetzt. Wird bei starkem Erhitzen mit Ätzkalk Trimethylamin gebildet, so darf man schließen, daß dem Alkaloid die Natur einer quaternären Ammoniumbase zukommt.

Zur Abscheidung kristallisierter Alkaloidverbindungen ist die Eigenschaft des Pyridins wie seiner Derivate wichtig, gut kristallisierende Platinchloriddoppelsalze zu bilden, welche in kaltem Wasser nur wenig löslich sind. ANDERSON[1]) fand zuerst die nach ihm benannte Reaktion dieser Doppelsalze auf, wonach kochendes Wasser diese Verbindungen zersetzt unter Abscheidung eines pulverigen in allen Säuren unlöslichen gelben Niederschlages einer Platinoverbindung. Pyridin gibt Platinopyridinsalz nach der Gleichung:

$$(C_5H_5N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 = 2HCl + (C_5H_5N)_2PtCl_4.$$

Zur Identifizierung von Alkaloiden als Pyridinabkömmlinge kann diese Reaktion von Wichtigkeit sein. Mit dem Charakter als tertiäre Amine stehen auch jene Reaktionen der Pflanzenbasen im Zusammenhange, welche man gemeiniglich als „Alkaloidreaktionen" zusammenfaßt. Die typischen Fällungsreaktionen dieser Art gelingen auch mit den tertiären Alkylaminen, Tetraalkylammoniumbasen, kommen aber auch den tertiären Arsinen und Alkylarsoniumbasen zu und werden von Diaminen und Diaminosäuren gleichfalls gegeben; nicht zu vergessen ist, daß die Eiweißstoffe selbst viele „Alkaloidreaktionen" zeigen.

Die wichtigsten Alkaloidfällungsmittel sind: das von PELOUZE[2]) zuerst angewendete Tannin; Jodjodkalium (oder BOUCHARDATsches Reagens) gibt in schwefelsaurer Lösung braune amorphe flockige Niederschläge mit Alkaloiden; Kaliumquecksilberjodid [v. PLANTA[3])] erzeugt weiße, öfters kristallinische Fällungen; Kaliumkadmiumjodid[4]) ebenso; beide Lösungen bereitet man durch Lösung des Metalljodids in heißer konzentrierter Jodkaliumlösung. Kaliumwismutjodid, ein sehr

1) ANDERSON, Lieb. Ann., Bd. XCVI, p. 199 (1855). Hierzu ferner OECHSNER DE CONINCK, Bull. soc. chim., Tome XL, p. 271 (1883); A. COSSA, Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 210; 1896, Bd. II, p. 43; FR. FASSBENDER, Zeitschr. anorg. Chem., Bd. XV, p. 123 (1897). — 2) PELOUZE, Ann. chim. phys. (2), Tome LIV, p. 337 (1833). Vgl. auch OECHSNER DE CONINCK, Compt. rend., Tome CXXIV, p. 773 (1897). — 3) v. PLANTA, Verhalten der wichtigen Alkaloide gegen Reagentien, 1846. — 4) MARMÉ, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. V, p. 213.

empfindliches Reagens [DRAGGENDORFF[1]), MANGINI[2])], gibt orangerote Niederschläge. Phosphormolybdänsäure [DE VRIJ, SONNENSCHEIN[3])], wie die ähnlich wirkende Phosphorantimonsäure fällen Alkaloide als gelbe oder bräunliche Niederschläge: sehr empfindliche Proben. Phosphorwolframsäure [SCHEIBLER[4])] gibt auch in sehr großer Verdünnung in salzsaurer Lösung weiße flockige Fällungen mit Alkaloiden; man kann die Niederschläge mit Ätzkalk oder Barythydrat durch inniges Verreiben im Mörser zerlegen und das freie Alkaloid durch Ausschütteln gewinnen. Pikrinsäure erzeugt meist gelbe kristallinische Niederschläge[5]). Vanadinschwefelsäure [MANDELIN[6])] erzeugt eine Reihe von brauchbaren verschiedenen Farbenreaktionen mit Alkaloiden, ebenso eine Lösung von seleniger Säure in konzentrierter H_2SO_4 [MECKE[7])]. Zu verwenden ist ferner Natriumsulfantimoniat [PALM[8])] und Antimontrichlorid [SMITH[9])]. Verschiedene Farbenreaktionen entstehen mit Überchlorsäure [Reagens von FRAUDE[10])]. GODEFFROY[11]) beschrieb Alkaloidfällungen durch Salzsäure mit Eisenchlorid, Antimonchlorid, Zinnchlorid und auch Silikowolframsäure[12]). Farbenreaktionen treten auch ein mit konzentrierter salzsaurer Chlorzinklösung [JORISSEN[13])]. Brauchbare Alkaloidreaktionen erhält man vielfach durch Anwendung oxydierender Agentien; darunter ist besonders hervorzuheben die Reaktion von VITALI: Eindunsten mit Salpetersäure und Behandeln des trockenen Rückstandes mit alkoholischem Kali[14]). Farbenreaktionen gibt auch die Lösung von Ferricyankali in Salpetersäure [Reagens von ARCHETTI[15])].

Wie mit Eiweißstoffen, so bildet auch mit Alkaloiden das Asaprol Niederschläge in saurer Lösung [RIEGLER[16])]. Man hat vielfach ferner Farbenreaktionen von Alkaloiden mit Formalinschwefelsäure aufgefunden [Reagens von MARQUIS[17])], ein Mittel, welches übrigens mit sehr zahlreichen anderen Kohlenstoffverbindungen aromatischer Natur Farbenreaktionen liefert. Farbenreaktionen treten schließlich noch in der Kalischmelze von Alkaloiden auf[18]).

Systematische Untersuchungen über die Fällungsgrenzen der Alkaloide mit den Fällungsagentien hat SPRINGER[19]) angestellt; in der Empfindlichkeit stehen obenan Phosphormolybdänsäure und Kaliumwismutjodid.

---

1) DRAGGENDORFF, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. V, p. 406. — 2) MANGINI, Arch. Pharm., Bd. CCXXI, p. 690 (1883). — 3) SONNENSCHEIN, Lieb. Annal., Bd. CIV, p. 45 (1857). — 4) SCHEIBLER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XII, p. 315. — 5) H. HAGER, Pharm. Centralhalle, Bd. X, p. 131. — 6) K. F. MANDELIN, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1887 (1883). Vgl. auch A. JAWOROWSKI, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 321. — 7) MECKE, Chem. Centr., 1899, Bd. II, p. 683. — 8) R. PALM, Zeitschr. analyt. Chem., Bd XXII, p. 224 (1883). — 9) W. SMITH, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1422 (1879). — 10) G. FRAUDE, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1558 (1879). — 11) R. GODEFROY, Arch. Pharm., Bd. CCIX, p. 147 (1876). — 12) Über Silikowolframsäure vgl. G. BERTRAND, Compt. rend., Tome CXXVIII, p. 742 (1899); Bull. soc. chim. (3), Tome XXI, p. 434 (1899). — 13) JORISSEN, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XIX, p. 357 (1880); SCHUMPELITZ, Zeitschr. allg. österr. Apothek.-Ver. (1882), Bd. XX, p. 358. — 14) Vgl. VITALI, Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 816; MANDELIN, Just botan. Jahresber., 1885, Bd. I, p. 44. Vgl. auch E. FORMÁNEK, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 1148; H. KUNZ-KRAUSE, Pharm. Ztg., Bd. XLIII, p. 828 (1899). — 15) Vgl. hierüber BECKURTS, Jahresber. Fortschritte Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, Bd. XI, p. 169 (1901). Das Reagens bildet mit Koffein oder Harnsäure gekocht Berlinerblau. — 16) E. RIEGLER, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 264. — 17) Vgl. hierüber C. ELIAS, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 57; H. LINKE, Berichte pharm. Ges., Bd. XI, p. 258 (1901). — 18) Vgl. W. LENZ, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXV, p. 29 (1886). — 19) E. SPRINGER, Apoth.-Ztg., Bd. XVII, p. 201 (1902).

§ 5.

Die Pyridinobasen der Pflanzen im einzelnen.

A. Kryptogamen.

Für die Thallophyten ist die Produktion von Pyridinobasen im Stoffwechsel noch überhaupt unerwiesen. Die Algen sind erst viel zu unzureichend im Hinblick auf die Endprodukte ihres Stoffwechsels untersucht, als daß sich das Vorkommen alkaloidartiger Stoffe gänzlich ausschließen ließe; jedenfalls fehlen einschlägige Angaben bisher gänzlich. Für die Pilze sind Alkaloide mehrfach beschrieben worden, doch muß es als zweifelhaft hingestellt werden, ob irgend einer dieser Stoffe zu den Pyridinobasen zu rechnen ist.

Der meist untersuchte Stoff, die Giftsubstanz des Mutterkorns, welche WIGGERS[1]) 1834 bereits studierte und BONJEAN[2]), ohne sie rein vor sich zu haben, als „Ergotin" bezeichnete, erscheint im Lichte der neuesten Arbeiten als eine stickstofffreie Substanz, welche also mit „Alkaloiden" überhaupt nichts zu tun hat. WENZELL[3]) suchte zwei Alkaloide im Mutterkorn zu unterscheiden: Ekbolin und Ergotin; nach DRAGGENDORFF und PODWISSOTZKY[4]) sollten die Sklerotinsäure und das Skleromucin die Wirkung des Mutterkorns verursachen, woran DRAGGENDORFF[5]) noch das Alkaloid Pikrosklerotin reihte. Ekbolin und Ergotin erklärte BLUMBERG[6]) für identisch. Die Sachlage schien geklärt als TANRET[7]) mitteilte, daß es ihm gelungen sei, ein kristallisierbares Alkaloid, das Ergotinin $C_{35}H_{40}N_4O_6$, dessen wässerige Lösungen Fluoreszenz zeigen, in etwa 0,1 Proz. Ausbeute aus Mutterkorn zu gewinnen. Doch konnte schon der nächste Bearbeiter des Problems, KOBERT[8]) nicht zu denselben Ergebnissen kommen, und meinte, die Giftwirkung des Mutterkorns sei veranlaßt durch die N-haltige glykosidische Ergotinsäure (die den Hauptbestandteil der DRAGGENDORFFschen Sklerotinsäure nach KOBERT bildet), die N-freie Sphacelinsäure und das Alkaloid Cornutin. TANRET[9]) und KELLER[10]) meinen, das Cornutin sei mit Ergotinin wesentlich identisch, und damit befindet sich auch KOBERT selbst nicht in direktem Widerspruche. Die neuesten Untersuchungen von JACOBJ[11]) haben aber neuerlich andere Resultate geliefert. JACOBJ fand Giftwirkung ausschließlich an ein stickstofffreies Harz, das Sphacelotoxin geknüpft, welches von zwei ungiftigen Substanzen begleitet wird, dem gelben N-freien, phenolartigen Ergochrysin und dem stickstoffhaltigen Secalin $C_{29}H_{55}N_6O_4$ welches ebenfalls unwirksam ist, und Alkaloidreaktionen gibt. Diese Resultate bedürfen aber angesichts der

1) WIGGERS, Berzelius' Jahresber., Bd. XIII, p. 319 (1834). — 2) BONJEAN, Compt. rend., Tome XVII, p. 132 (1843); Berzelius' Jahresber., Bd. XXVII, p. 481 (1848). — 3) WENZELL, Jahresber. Chem., 1864, p. 14. — 4) DRAGGENDORFF u. PODWISSOTZKY, Arch. exp. Path., Bd. VI, p. 153 (1876). Hier die ältere Literatur. — 5) DRAGGENDORFF, Just bot. Jahresber., 1876, Bd. II, p. 770. Auch TH. BLUMBERG, Dissert. Dorpat, 1878. — 6) TH. BLUMBERG, Dissert. Dorpat, 1878. — 7) TANRET, Compt. rend., Tome LXXXVI, p. 888 (1878); Ann. chim. phys. (3), Tome XVII, p. 493 (1879); Arch. Pharm., Bd. CCXIII, p. 77 (1878). — Die späteren Arbeiten von J. DENZEL, Arch. Pharm., Bd. CCXXII, p. 49 (1884) brachten keinen Fortschritt. — 8) R. KOBERT, Pharm. Centralhalle, Bd. LII, p. 607 (1885); Arch. exp. Path., Bd. XVIII, p. 316 (1885). — 9) TANRET, Journ. pharm. chim. (5), Tome XI, p. 309 (1885); ibid., 1895. — 10) C. KELLER, Pharm. Ztg., Bd. XLI, p. 143; Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 765. Auch S. MEULENHOFF, Apoth.-Ztg., 1901. — 11) C. JACOBJ, Arch. exp. Path., Bd. XXXIX, p. 85 (1897). Vgl. BRISSEMORET, Chem.-Ztg., 1899.

schwierigen Sachlage einer Bestätigung. HARTWICH[1]) hat das Mutterkorn von Molinia coerulea (Claviceps microcephala) untersucht; er sieht den wirksamen Bestandteil auch hier als Cornutin an.

Von Ustilago Maydis wurde als „Ustilagin" ein Alkaloid durch RADEMAKER und FISCHER[2]) angegeben, welches aber seither unbestätigt geblieben ist. Noch problematisch ist ferner das von PHIPSON[3]) aus Agaricus ruber beschriebene „Agarythrin". Die von KLINGEMANN[4]) als stickstoffhaltige Substanz angegebene „Polyporsäure" $C_{35}H_{89}N_3O_{16}$ aus Polyporus igniarius dürfte wohl kaum einem einheitlichen Pflanzenstoff entsprochen haben.

Von Bryophyten und den Farnen im engeren Sinne ist ein Alkaloid bisher nicht bekannt geworden, hingegen sind bezüglich Equisetaceen und Lycopodiaceen mehrere Angaben vorhanden. So soll nach LOHMANN[5]) Equisetum palustre wirklich ein Alkaloid enthalten (Equisetin), über welches weitere Mitteilungen noch abzuwarten sind; BOEDEKER[6]) beschrieb von Lycopodium complanatum ein Alkaloid Lykopodin $C_{32}H_{52}N_2O_3$, und das tropische Lycopodium Saururus enthält das von BARDET entdeckte Piliganin $C_{15}H_{24}N_2O$, welches angeblich als Nikotinderivat anzusehen ist [ARATA und CANZONERI[7])].

B. Gymnospermen.

In den jungen Zweigen, den Blättern und in den Früchten von Taxus baccata wurde schon von älteren Beobachtern ein Alkaloid festgestellt, das Taxin[8]), welchem HILGER und BRANDE[9]) die Zusammensetzung $C_{37}H_{52}NO_{10}$ gaben, und die Natur einer Nitrilbase zuschrieben; neuere Untersuchungen von THORPE und STUBBS[10]) scheinen diese Formel zu bestätigen, lassen aber die Frage der Konstitution offen. Die Lokalisation des Alkaloides in der Pflanze wurde von RUSSEL[11]) untersucht. Aus den Blättern von Taxus wurde gegen 0,2 Proz. Alkaloid erhalten. — Aus Ephedra vulgaris gewann NAGAI[12]) ein Alkaloid, das Ephedrin, $C_{10}H_{15}NO$, dessen Konstitution noch nicht bekannt ist[13]). Diese Base wird nach LADENBURG und OELSCHLÄGEL[14]) von einer zweiten, dem Pseudoephedrin begleitet, das mit konzentrierter Salzsäure bei 180° Methylamin und ein Benzolderivat abspaltet. Pseudoephedrin hat wahrscheinlich

1) HARTWICH, Schweiz. Wochenschr. Pharmac., Bd. XXXIII, p. 13 (1895). — 2) C. J. RADEMAKER u. J. L. FISCHER, Chem. Centr., 1887, p. 1257. — 3) T. L. PHIPSON, Chem. News, Vol. LVI, p. 199 (1882); Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 244 (1883). — 4) F. KLINGEMANN, Lieb. Ann., Bd. CCLXXV, p. 89 (1893). — 5) C. LOHMANN, Journ. f. Landwirtsch., Bd. L, p. 397 (1903). — 6) K. BOEDEKER, Lieb. Ann., Bd. CCVIII, p. 363 (1881). — 7) P. N. ARATA u. F. CANZONERI, Gaz. chim. ital., Vol. XXII, p. 1, 146 (1892). Vgl. auch ADRIAN, Compt. rend., Tome CII, p. 1322 (1886). — 8) Ältere Literatur bei HUSEMANN-HILGER, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., Bd. I, p. 327; LUCAS, Jahresber. Chem., 1856, p. 550; W. MARMÉ, Chem. Centr., 1876, p. 166; DRAGGENDORFF, Arch. Pharm., Bd. CCXII, p. 205 (1878); AMATO u. CAPPARELLI, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 1999 (1880). — 9) A. HILGER u. FR. BRANDE, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 464 (1890). — 10) T. E. THORPE u. G. STUBBS, Proc. chem. soc., Vol. XVIII, p. 123 (1902); Journ. chem. soc. Lond., Vol. LXXXI, p. 874 (1902); Chem. Centr., 1902, Bd. II. p. 219, 458. — 11) W. RUSSEL, Bot. Centr., Bd. XCIII. p. 402 (1903). — 12) NAGAI, Deutsche med. Wochenschr., 1887, No. 38; E. MERCK, Chem. Centr., 1894, Bd. I, p. 470. — 13) Vgl. hierzu E. SCHMIDT, Verhandl. Ges. Naturforsch. Kassel, 1903, Bd. II (1), p. 130. — 14) A. LADENBURG u. C. OELSCHLÄGEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 1823 (1889).

$$CH\langle{}^{CH-CH}_{CH=CH}\rangle C\cdot CHOH\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$$

als Konstitutionsformel. FLAECHER[1]) zeigte, daß sich Ephedrin in Pseudoephedrin (= Isoephedrin von NAGAI), überführen läßt.

Pyridinobasen sind mithin mit Sicherheit von Gymnospermen nicht festgestellt.

C. Monokotyledonen.

Palmae. In dem Samen der Areca Catechu konstatierte BOMBELON[2]) Alkaloidgehalt und JAHNS[3]) konnte in einer Reihe trefflicher Arbeiten dartun, daß die Betelnuß außer Cholin vier Alkaloide enthält: 0,07—0,1 Proz. Arekolin $C_8H_{13}NO_2$; 0,1 Proz. Arekain $C_7H_{11}NO_2+H_2O$; sehr kleine Mengen von Arekaidin $C_7H_{11}NO_2$ und Guvacin $C_6H_9NO_2$. Das Arekolin ist ein Methylester des Arekaidins, und ebenso das Arekain Guvacin-Methylester. Es handelt sich, wie JAHNS fand, um Pyridinbasen, und die Formeln der Arekaalkaloide wurden endgültig von H. MEYER[4]) definiert. Demnach ist das Arekaidin aufzufassen als eine Tetrahydromethylnikotinsäure der Form

$$CH\langle{}^{C\cdot COOH-CH_2}_{CH_2-\!\!-\!\!-CH_2}\rangle N\cdot CH_3$$

und das Arekolin ist der Methylester dieser Säure. Das Guvacin ist nach JAHNS vielleicht

$$CO\langle{}^{CH\cdot CH_3-CH_2}_{CO-\!\!-\!\!-CH_2}\rangle NH;$$

das Arekain hat die Methylgruppe an den Stickstoff gebunden. Die Lokalisation der Alkaloide ist nach OSENBRÜCK[5]) in den Ruminationsvorsprüngen, während BARTH[6]) als Sitz der Basen die Endospermzellen ansieht. Nach LIEBSCHER[7]) soll in den Phytelephassamen ein Alkaloid vorkommen (Phytelephantin).

Gramineae. Das Alkaloid des Lolium temulentum wurde von HOFMEISTER[8]) zuerst isoliert und als Pyridinderivat erkannt. Das Chlorhydrat des Temulin entspricht der Formel $C_7H_{12}N_2O\cdot 2\,HCl$. Neuerdings wird angegeben, daß das Alkaloid in der Pilzhyphen führenden Schicht der Karyopsenschale lokalisiert sei [FREEMAN[9])], was noch näher festzustellen ist. In Avenaarten kommen entgegen einigen Angaben Alkaloide nicht vor[10]).

Liliiflorae. In dieser Gruppe sind Alkaloide nicht selten, doch ist erst ein einziges als Pyridinobase erkannt worden. Das von PELLETIER und CAVENTOU[11]) 1820 zuerst untersuchte Alkaloid von Colchicum

1) F. FLAECHER, Arch. Pharm., Bd. CCXLII, p. 380 (1904). Synthetische Ephedrine: E. FOURNEAU, Journ. pharm. chim. (6), Tom. XX, p. 481 (1904). — 2) BOMBELON, Pharm. Ztg., 1886, p. 146. — 3) E. JAHNS, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 3404 (1888); Bd. XXIII, p. 2973 (1890); Bd. XXIV, p. 2615 (1891); Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 669 (1892). — 4) H. MEYER, Monatshefte Chem., Bd. XXI, p. 940; Bd. XXIII, p. 22 (1902). — 5) OSENBRÜG, Dissert. Marburg, 1894. — 6) H. BARTH, Bot. Centr., Bd. LXXV, p. 342, 368 (1898). — 7) G. LIEBSCHER, Journ. Landwirtsch., Bd. XXXIII, p. 470 (1885). — 8) F. HOFMEISTER, Arch. exp. Path., Bd. XXX, p. 202 (1892). — 9) FREEMAN, Proc. roy. soc., Vol. LXXI, p. 27 (1902). — 10) Vgl. ST. WEISER, Pflüg. Arch., Bd. XCVIII, p. 623 (1903); WRAMPELMEYER, Landw. Versuchst., Bd. XXX, p. 299. Entgegen SANSON, Compt. rend., Tome XCVI, p. 75. — 11) PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. chim. phys. (2), Tome XIV, p. 69 (1820).

autumnale, welches GEIGER und HESSE[1]) als Colchicin benannten und unterschieden, ist nach den Arbeiten von ZEISEL[2]) sogar sicher kein Pyridinderivat und entspricht der Formel

$$C_{15}H_9 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \cdot (OCH_3)_3 \cdot COOCH_3.$$

Die Knollen der Herbstzeitlose enthalten etwa 0,2 Proz. Alkaloid[3]), die Blüten 0,1 Proz. [NAGELVOORT[4])]; in den Samen ist das Alkaloid nach BLAU[5]) nur in der Samenschale in den beiden an das Endosperm grenzenden Zellschichten lokalisiert. HERTEL[6]) erhielt 0,4 Proz. Colchicin aus den Samen; BENDER[7]) fand 0,57 Proz. Neuere Untersucher (BLAU, BREDEMANN) geben aber viel weniger an: 0,17 Proz. für den ganzen Samen und 0,38 Proz. für die Samenschale. In den Blättern fanden LABORDE und HOUDÈS[8]) nur Spuren des Alkaloides. Das Colchicein $C_{21}H_{23}NO_6$, eine Säure, deren Methylester das Colchicin ist, und welches beim Verarbeiten des Materials stets leicht entsteht, dürfte in der Pflanze nicht nativ vorkommen; es kristallisiert, während Colchicin nur amorph bekannt ist. Vom Colchicin sind verschieden die Alkaloide von Sabadilla und Veratrum. Die Basen des giftigen Sabadillasamens waren mit unter den zuerst bekannt gewordenen Pflanzenalkaloiden [MEISSNER 1819, PELLETIER und CAVENTOU 1820[9])]. Gegenwärtig werden 5 Basen unterschieden: Cevadin $C_{32}H_{49}NO_9$: Veratridin $C_{37}H_{53}NO_{11}$; Sabadillin (oder Cevadillin) $C_{34}H_{53}NO_8$; Sabadin $C_{29}H_{51}NO_8$; Sabadinin $C_{27}H_{45}NO_8$. Der Alkaloidgehalt der Samen ist 0,6—0,7 Proz., darunter am meisten Cevadin, weniger Veratridin, noch weniger Sabadillin und die anderen Basen. Die drei erstgenannten Basen wurden von den älteren Autoren als „Veratrin" zusammen beschrieben, und erst später durch SCHMIDT und KOEPPEN, WRIGHT und LUFF und BOSETTI[10]) unterschieden. MERCK[11]) unterschied Sabadin und Sabadinin als weitere Alkaloide. Wenigstens das Cevadin liefert nach AHRENS[12]) bei der trockenen Destillation Pyridinderivate. Alkoholische Kalilauge spaltet aus Cevadin und Sabadillin Tiglinsäure ab; Veratridin liefert im gleichen Prozesse Veratrumsäure oder Protokatechusäuredimethylester. Daneben entstehen stickstoffhaltige Derivate. Aus den Zwiebeln einer Zygadenusart isolierte HEYL[13]) ein toxisches Alkaloid in einer Ausbeute von 0,4 Proz.

---

1) GEIGER u. HESSE. Lieb. Ann., Bd. VII, p. 274 (1833). — 2) S. ZEISEL, Wien. Akad. Sitz.-Ber., Bd. LXXXVII (II), p. 495 (1883); Mon. Chem., Bd. IV, p. 162 (1883); Bd. VII, p. 557 (1886); Bd. IX, p. 1, 865 (1888). ZEISEL wies auch nach, daß das kristallisierte Colchicin von HOUDÈS, Compt. rend., Tome XCVIII, p. 1442 (1884) eine Verbindung der Base mit Chloroform ist. (Compt. rend., l. c., p. 1587.) — 3) BECKERT, Just bot. Jahresber., 1877, p. 606. — 4) NAGELVOORT, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 553. — 5) F. BLAU, Zeitschr. österr. Apoth.-Ver., Bd. XLI, p. 1067 (1903). — 6) J. HERTEL, Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 75. — 7) C. BENDER, Chem. Centr., 1885, p. 617; Ber. chem. Ges., Bd. XIX, ref. p. 105 (1886). Über Colchicinbestimmung noch: GORDIN u. PRESCOTT, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 784; G. BREDEMANN, Apoth.-Ztg., Bd. XVIII, p. 817 (1903). — 8) LABORDE u. HOUDÈS, La colchique (1887). — 9) W. MEISSNER, Schweigg. Journ., Bd. XXV, p. 377 (1819); PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. chim. phys. (2), Tome XIV, p. 69 (1820); Schweigg. Journ., Bd. XXXI, p. 172 (1821). Ferner J. P. COUERBE, Ann. chim. phys. (2), Tome LII, p. 352 (1833). — 10) E. SCHMIDT u. R. KÖPPEN, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1115 (1876); C. R. WRIGHT u. A. P. LUFF, Journ. chem. soc., Vol. XXXIII, p. 338 (1878); E. BOSETTI, Arch. Pharm., Bd. CCXXI, p. 81 (1883). — 11) E. MERCK, Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 164 (1892); ALLEN, Pharm. Journ., 1896, p. 146. — 12) AHRENS, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 2700 (1890). Über Cevadin auch M. FREUND u. H. P. SCHWARZ, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 800 (1899); FREUND, ibid., Bd. XXXVII, p. 1946 (1904). — 13) G. HEYL, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 1187.

In Veratrum album L., Lobelianum, viride Ait. sind (im Rhizom) fünf Basen vorhanden: Jervin $C_{26}H_{37}NO_3$; Rubijervin $C_{26}H_{43}NO_2$; Pseudojervin $C_{29}H_{43}NO_7$; Protoveratrin $C_{32}H_{51}NO_{11}$; Protoveratridin $C_{26}H_{45}NO_8$, alle an die vielleicht mit Chelidonsäure identische Jervasäure gebunden. Das Jervin wurde 1837 durch SIMON[1]) entdeckt. Nach KREMEL[2]) enthält gutes Veratrumrhizom (trocken) bis 1,5 Proz. Gesamtalkaloide. Nach WRIGHT[3]) verteilt sich der Alkaloidgehalt im Rhizom von V. album und viride folgendermaßen auf die einzelnen Basen: 1 kg der untersuchten Wurzeln enthielt bei V. album 1,3 g Jervin, 0,4 g Pseudojervin, 0,25 g Rubijervin, 4,2 g Gesamtalkaloide; bei V. nigrum: 0,2 g Jervin, 0,15 g Pseudojervin, 0,02 g Rubijervin, 0,8 g Gesamtalkaloide.

Das Rhizom enthält bei den Veratrumarten am meisten Alkaloide, ebensoviel Alkaloid ist in den Seitenwurzeln vorhanden. Die oberirdischen Sprosse enthalten weniger, und die Blätter am wenigsten Alkaloide [RUNDQVIST[4])]. Der Sitz der Alkaloide wurde von BORČOW und RUNDQVIST untersucht, und dem letztgenannten Autor zufolge sind es die Zellen des stärkeführenden Parenchyms, besonders in der Nachbarschaft der alkaloidfreien Endodermis, welche die Alkaloide enthalten; die älteren Teile der Wurzel führen die größte Alkaloidmenge, und in den Wurzelspitzen sind die Veratrumbasen nicht vorhanden. Die übrigen bei Liliaceen und Amaryllidaceen vorkommenden Basen sind noch sehr dürftig bekannt; dies sind das von FRAGNER[5]) in den Zwiebeln der Fritillaria imperialis entdeckte Imperialin (angebliche Formel $C_{35}H_{60}NO_4$), dessen Lokalisation VILLANI[6]) untersuchte; das Superbin, von WARDEN[7]) aus den Zwiebeln von Gloriosa superba dargestellt: $C_{52}H_{60}N_2O_{17}$; die Alkaloide aus Narcissusarten: das Pseudonarcissin von GERRARD[8]) aus den Zwiebeln von N. pseudonarcissus, das Alkaloid aus N. rugulosus [DE WÈVRE[9])]; das Alkaloid aus Zwiebel und Blättern von N. Tazetta soll nach YAMANCHI[10]) mit der Base aus Lycoris radiata Herb., dem durch MORISHIMA[11]) in den Zwiebeln der japanischen Lycorisarten gefundenen Lycorin identisch sein. Das Sekisanin ist ein zweites Alkaloid der Lycorisarten. MORISHIMA gab dem Lykorin die Formel $C_{32}H_{32}N_2O_8$, dessen Dimethoxylderivat das Sekisanin $C_{34}H_{36}N_2O_9$ wäre; aus Amaryllis formosissima (Sprekelia) gab FRAGNER[12]) das Amaryllin an, aus Amaryllis Belladonna das Bellamarin. Von den Dioscoraceen wurde Dioscorea hirsuta L. als alkaloidhaltig befunden, in deren Knollen BOORSMA zwei Alkaloide unterschied, während nach SCHÜTTE[13]) nur eines, das Dioscorin $C_{13}H_{19}NO_2$ zugegen ist.

Für die Aroideen haben die Untersuchungen von PEDLER und WARDEN[14]) keine Alkaloide ergeben, während später CHAULIAGET, HÉBERT

1) E. SIMON, Pogg. Ann., Bd. XLI, p. 569 (1837). — 2) A. KREMEL, Pharm. Post, Bd. XXII, p. 527 (1889). — 3) C. A. WRIGHT, Journ. chem. soc., Vol. XXXV, p. 421 (1879). Über Veratrumalkaloide: SALZBERGER, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 462 (1890). — 4) C. RUNDQVIST, Pharmaceut. Post. 1901, p. 117. — 5) K. FRAGNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 3284 (1888). — 6) A. VILLANI, Malpighia, Vol. XV, p. 9 (1901). — 7) C. J. WARDEN, Amer. journ. pharm., 1882, Vol. LIV, p. 301. — 8) A. W. GERRARD, Pharm. journ. Tr., 1877, p. 214. — 9) A. DE WÈVRE, Bull. soc. belg. Microsc., Vol. XIII, p. 137 (1886). 10) T. YAMANCHI, Just bot. Jahresber., 1892, Bd. II, p. 83. — 11) K. MORISHIMA, Arch. exp. Pathol., Bd. XL, p. 221 (1897). — 12) K. FRAGNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 1498 (1891). — 13) H. W. SCHÜTTE, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 130. — 14) A. PEDLER u. WARDEN, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 693 (Ref.) (1889).

und HEIM[1]) ein leicht flüchtiges Alkaloid in kleiner Menge in den meisten Araceen vorfanden; die Base soll eine dem Conicin ähnliche Flüssigkeit sein.

In Orchideen dürften Alkaloide verbreitet sein, wie man nach den Mitteilungen von CLAUTRIAU und WILDEMAN[2]), und DROOG[3]) annehmen darf; doch ist Näheres über diese Basen nicht bekannt. Sie sollen reichlich in den Meristemzellen vorhanden sein. BOORSMA[4]) gab von Phalaenopsis amabilis Lindl. ein toxisches Alkaloid an.

D. Archichlamydeen.

Piperaceae. — Alkaloidhaltig sind die Samen einer Reihe von Piperarten, und zwar handelt es sich vor allem um das von OERSTEDT[5]) zuerst aufgefundene Piperin. Als piperinhaltig werden angegeben die Früchte von Piper nigrum, longum L., officinarum (Miqu.) C. Dec. [nach WINCKLER[6])], guineense Schum. [STENHOUSE[7])], Lowong Blum. [TSCHIRCH[8])] Clusii [HERLANT[9])], und es dürften diesen Arten noch weitere piperinführende anzureihen sein. Es fehlt hingegen Piperin den Früchten von P. Cubeba L. fil., welche das N-freie Cubebin enthalten, und auch den Blättern von P. angustifolium Rz. u. Pav. (Folia Matico). Außerhalb der Familie der Piperaceen ist das Alkaloid noch nicht gefunden. Die Angabe über Vorkommen von Piperin bei der Anacardiacee Schinus molle hat sich als irrig erwiesen[10]).

Bei Piper nigrum findet sich das Piperin ausschließlich in den „Harz-Piperinzellen" des Perisperms, in der Droge zum Teil anskristallisiert, zum Teil im ätherischen Öl gelöst. Einige Methoden zum mikrochemischen Nachweise des Piperins hat MOLISCH[11]) beschrieben; konzentrierte H_2SO_4 löst die Base mit dunkelroter Farbe. JOHNSTONE[12]) hat nachgewiesen, daß das Piperin von seinem Spaltungskörper, dem Piperidin, begleitet wird. Das Piperin läßt sich aus gepulvertem schwarzen Pfeffer sehr leicht darstellen, wenn man das Material mit Kalkmilch kocht, zur Trockene eindunstet und dann den Rückstand mit Äther erschöpft. Man gewinnt meist 8—9 Proz., nach JOHNSTONE sogar bis 13 Proz. Piperin. Piper Clusii liefert 5 Proz. Piperin. Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3$, kristallisiert leicht, bildet aber auch eine kolloidale Modifikation[13]). Seine chemischen Eigenschaften wurden von PELLETIER[14]) bereits näher studiert; WERTHEIM und ROCHLEDER, sodann ANDERSON und ferner CAHOURS[15]) beobachteten zuerst die Bildung von Piperidin beim Destillieren des Piperin mit Kalk. Die Zerlegung des Piperin durch alkoholisches Kali in Piperidin und die einbasische Piperinsäure entdeckten BABO und

1) J. CHAULIAGET, HÉBERT u. HEIM, Compt. rend., Tome CXXIV, p. 1368 (1897). — 2) WILDEMAN, Bull. soc. belg. microsc., Tome XVIII, p. 101 (1892). Hier zit. CLAUTRIAU. — 3) E. DE DROOG, Bull. Acad. roy. Belg., 1896. — 4) BOORSMA, Mededeel. s' Lands Plantentuin, 1900. — 5) OERSTEDT. Schweigg. Journ., Bd. XXIX, p. 80 (1820). — 6) WINCKLER, Lieb. Ann., Bd. XXVI, p. 89 (1828). — 7) STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. XCV, p. 106 (1855). — 8) TSCHIRCH u. OESTERLE, Anatom. Atlas d. Pharmakognosie (1900), p. 334. — 9) A. HERLANT, Just bot. Jahresber., 1895, Bd. II, p. 378. — 10) Vgl. G. SPICA, Gazz. chim. ital., Vol. XIV, p. 199 (1884). — 11) H. MOLISCH, Histochemie pflanzl. Genußmittel (1891), p. 27. Vgl. auch TSCHIRCH u. OESTERLE, l. c., p. 106. — 12) W. JOHNSTONE, Chem. News, Vol. LVIII, p. 235. — 13) Vgl. H. G. MADAN, Proc. chem. soc., Vol. XVII, p. 127 (1901). — 14) J. PELLETIER, Ann. chim. phys. (2), Tome XVI, p. 337 (1821). — 15) WERTHEIM u. ROCHLEDER, Lieb. Ann., Bd. LIV, p. 255 (1845); Bd. LXX, p. 58 (1849); ANDERSON, ibid., Bd. LXXV, p. 82; Bd. LXXXIV, p. 345; CAHOURS, Compt. rend., Tome XXXIV, p. 564; Ann. chim. phys. (3), Tome XXXVIII, p. 76 1853).

KELLER[1]). Die Restituierung des Piperins aus seinen Spaltungsprodukten gelang 1882 RÜGHEIMER[2]). KÖNIGS[3]) bewies 1881, daß das Piperidin Hexahydropyridin ist, indem ihm die wechselseitige Umwandlung beider Stoffe glückte. Durch die Schule FITTIGS[4]) wurde die Konstitution der Piperinsäure aufgeklärt; da diese Säure bei Oxydation mit $KMnO_4$ Piperonal und Piperonylsäure (Protokatechusäuremethylenester) liefert und ihre ungesättigte Seitenkette bei der Oxydation Traubensäure gibt, stellte sich die Konstitution der Piperinsäure als folgende heraus:

$$COOH-CH=CH-CH=CH-C\begin{cases} CH-CO \\ CH=CH \end{cases} CO \; CH_2$$

Durch LADENBURG und SCHOLZ[5]) wurde diese Konstitution auf dem Wege der Synthese der Säure bestätigt. Dem Piperinsäure-Piperidinester oder dem natürlichen Piperin ist demnach die Konstitution:

$$CH_2\begin{cases} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{cases}N-CO-CH=CH-CH=CH-C\begin{cases} CH-CO \\ CH=CH \end{cases}CO \; CH_2$$

zuzuteilen.

In Piper ovatum kommt nach den Untersuchungen von DUNSTAN und GARNETT[6]) ein vom Piperin verschiedenes Alkaloid, das Piperovatin $C_{16}H_{21}NO_2$, vor, welches aber mit dem Piperin $C_{17}H_{19}NO_3$ verwandt sein könnte. Die genannten Autoren vermuten, daß das Piperovatin mit dem Pyrethrin von BUCHHEIM[7]) identisch sei. Die auf dem relativ reichlichen Vorkommen von Piperin in dem Pfeffernährgewebe basierende Vermutung von MOLISCH, daß das Piperin ein Aminosäuren physiologisch analoges intermediäres Stoffwechselprodukt darstelle, ist aus vielen anderen Gründen unwahrscheinlich. Die Kawawurzel von Piper methysticum[8]) führt ebenfalls ein Alkaloid.

Für die übrigen Gruppen der Apetalen ist das Vorkommen von Alkaloiden sehr sporadisch bekannt und zum Teil zweifelhaft. Ein Alkaloid soll in den Blättern von Betula alba vorkommen[9]). Im Samen von Humulus lupulus soll neueren Untersuchungen[10]) zufolge wirklich ein Alkaloid vorhanden sein, während frühere Angaben bei der Nachuntersuchung sich als verdächtig herausstellten[11]). Kontrovers ist sodann das Vorkommen von Alkaloiden bei Cannabis sativa, wo PREOBRASHENSKI[12]) (im Haschisch) Nikotin nachgewiesen haben wollte, während spätere

1) v. BABO u. KELLER, Journ. prakt. Chem., Bd. LXXII, p. 53; Lieb. Ann., Bd. CV, p. 317 (1858). — 2) RÜGHEIMER, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 1390 (1882). — 3) KÖNIGS, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 2341 (1879); Bd. XIV, p. 1856 (1881). — 4) FITTIG, Lieb. Ann., Bd. CLII, p. 35, 56 (1869); Bd. CLIX, p. 129 (1871); Bd. CLXVIII, p. 94 (1873); Bd. CCXVI, p. 171 (1883); Bd. CCXXVII, p. 31 (1885). — 5) LADENBURG u. SCHOLZ, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 2958 (1894). — 6) W. DUNSTAN u. H. GARNETT, Journ. chem. soc., 1895, Vol. I, p. 94; Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 492; 1896, Bd. I, p. 208. — 7) BUCHHEIM, Arch. exper. Pathol., Bd. V, p. 458 (1876). — 8) LAVIALLE, P. SIEDLER, Verhandl. Naturforsch.-Versamml., Kassel, 1903, Bd. II, 1, p. 114. — 9) Vgl. CAESAR u. LORENTZ, Just bot. Jahresber., 1897, Bd. II, p. 19. — 10) HANTKE u. KREMER, Just bot. Jahresber., 1900, Bd. II, p. 24; E. HANTKE, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 1099. — 11) Vgl. LADENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 783 (1886) über die Entdeckung des „Hopein“ durch WILLIAMSON, Chem.-Ztg., 1886. — 12) W. PREOBRASHENSKI, Just bot. Jahresber., 1876, Bd. II, p. 840.

Forscher [SIEBOLD und BRADBURY[1]), ARUTINJANZ[2]), HAY[3]), KENNEDY[4])] als „Cannabinin", „Tetanocannabin" andere Alkaloide im Hanf angaben. Von anderer Seite [DENZEL, JAHNS, neuestens von HUMPHREY[5])], wurde das Vorhandensein anderer Basen als des Cholins im Hanf überhaupt in Abrede gestellt. MARINO ZUCCO und VIGNOLO[6]) fanden aber ebenfalls Alkaloid im indischen Hanf. GRESHOFF[7]) führt von javanischen Urticaceen als alkaloidhaltig an: Celtis reticulosa Miq. (im Holz ein leicht zersetzliches Alkaloid), Elatostemma macrophyllum Brong., Covellia hispida Miq. und Ficus altissima Bl.

Aus verschiedenen Aristolochiaarten sind alkaloidartige stickstoffhaltige Bestandteile dargestellt worden, die sich jedoch bisher mit dem Pyridin nicht in Beziehung bringen ließen. Dies gilt von FERGUSSONS[8]) Aristolochin aus Ar. reticulata Nutt., von dem gleichnamigen Stoff, welchen POHL[9]) in A. Clematitis, longa und rotunda auffand, und von dem durch HESSE[10]) beschriebenen Aristolochin aus A. argentina. Man weiß auch noch nicht, ob diese Präparate denselben Stoff betreffen oder verschiedene Alkaloide darstellen.

Von der Wurzel der Phytolacca decandra hat PRESTON[11]) ein Alkaloid, Phytolaccin angegeben, von dem aber nähere Daten fehlen.

Aus der Reihe der Ranales, deren Familien häufig alkaloidführende Pflanzen aufweisen, sind, soweit die Konstitution der Basen bekannt geworden ist, nur Isochinolinderivate anzuführen; die Alkaloide unbekannter Natur, welche aus Pflanzen dieser Gruppe dargestellt sind, wolle man im Anschluß an jene Isochinolinderivate in § 7 nachsehen. Sarracenia purpurea soll nach HÉTET[12]) ein Alkaloid enthalten.

Von Cruciferen führt der Goldlack nach REEB[13]) in den Samen ein Alkaloid, das Cheiranthin $C_{18}H_{35}N_3O_{17}$, und nach ZOPF[14]) ist Erysimum crepidifolium ebenfalls eine alkaloidhaltige Pflanze.

E. Fortsetzung: Die Alkaloide der Leguminosen.

Im Gegensatze zu den Rosaceen, von denen man noch keine alkaloidhaltige Pflanze kennt, führen Leguminosen häufig Alkaloide, welche zum Teil als Pyridinobasen sicher erkannt sind. Unter den alkaloidhaltigen Leguminosen befinden sich bisher nur wenige Mimosoideen. GRESHOFF[7]) gab als alkaloidhaltig an die javanische Acacia tenerrima Jungh., Albizzia lucida und Pithecolobium Saman (Pithecolobin). Alle anderen zu erwähnenden Alkaloidpflanzen[15]) sind Papilionaten. Es ist von letzteren zunächst eine Reihe von Sophoreen, Podalyrieen und Genisteen namhaft zu machen, welche häufig Alkaloide enthalten; die

1) L. SIEBOLD u. T. BRADBURY, Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 72. — 2) S. ARUTINJANZ, Just bot. Jahresber., 1882, Bd. I, p. 69. — 3) M. HAY, Pharm. Journ. Tr. (3), Bd. XIII, p. 998 (1883). — 4) G. W. KENNEDY, Chem.-Ztg., 1886. — 5) J. DENZEL, Tageblatt Naturforsch.-Vers., Magdeburg, 1884, p. 86; E. JAHNS, Arch. Pharm., Bd. CCXXV, p. 479 (1887); J. HUMPHREY, Pharm. Journ., 1902, 3. Mai. — 6) MARINO ZUCCO u. VIGNOLO, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 1069. — 7) GRESHOFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3537 (1890); Ber. pharm. Ges., Bd. IX, p. 214 (1899). — 8) J. A. FERGUSON, Amer. journ. pharm. (4), Vol. XVIII, p. 481 (1887). — 9) J. POHL, Arch. exper. Pathol., Bd. XXIX, p. 282 (1891). — 10) O. HESSE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIII, p. 684 (1895). — 11) E. PRESTON, Amer. journ. pharm., 1884, p. 567. — 12) F. HÉTET, Compt. rend., Tome LXXXVIII, p. 185 (1879). — 13) M. REEB, Arch. exper. Pathol., Bd. XLIII, p. 130 (1899). — 14) ZOPF, Zeitschr. f. Naturwiss., 1894. — 15) Gleditschia triacanthos, welche als alkaloidhaltig angegeben wurde, enthält nach PAUL und COWNLEY, Pharm. Journ. Tr., 1887 (Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 143 [Ref.] [1888]) kein Alkaloid.

wichtigsten und bekanntesten Basen dieser Pflanzen sind Spartein und Cytisin, sowie die Lupinenalkaloide.

Das Spartein aus Cytisus scoparius Lk., zuerst von STENHOUSE[1]) 1851 dargestellt, mit der Zusammensetzung $C_{15}H_{26}N_2$, sauerstofffrei, liefert durch verschiedene Prozesse Pyridin, als dessen Derivat es anzusehen ist [AHRENS[2])]. Spartein ist eine flüssige Base. Nach WACKERNAGEL und WOLFFENSTEIN[3]) ist im Spartein ein Pyridin- und ein Pyrrolidinring anzunehmen und es kommt ihm sicher ein gesättigtes bicyklisches Ringsystem zu. WILLSTÄTTER und MARX[4]) zeigten, daß Spartein auch im Samen von Lupinus luteus vorkommt und mit dem Lupinidin früherer Autoren identisch ist.

Cytisin $C_{11}H_{14}N_2O$ darf nach den Arbeiten von PARTHEIL[5]) und PLUGGE[6]) als ein zahlreichen Genisteen eigentümliches Alkaloid angesehen werden. CHEVALIER und LASSAIGNE[7]) fanden es 1818 zuerst in Laburnum vulgare auf. HUSEMANN und MARMÉ[8]) wiesen Cytisin in den Samen zahlreicher einheimischer Cytisusarten nach; Blätter, Blüten, unreife Hülsen von Laburnum alpinum sind ebenfalls cytisinhaltig. Als cytisinhaltige Pflanzen wurden ferner erkannt Genistaarten, Ulex europaeus, mehrere Sophoraarten; alle Thermopsisarten sowie Baptisia tinctoria und Anagyris foetida aus der nahe verwandten Gruppe der Podalyrieen; Lotus suaveolens Pers., Colutea orientalis Lam., Euchresta Horsfieldii Benn. Cytisinfrei sind unsere einheimischen Genistaarten und Cytisus nigricans. Identisch mit Cytisin ist nach BUCHKA und MAGELHAËS[9]) und PARTHEIL[10]) das Ulexin aus den Samen von Ulex europaeus [GERRARD[11])], ferner das Sophorin, welches WOOD[12]) von Sophora speciosa beschrieben hatte und auch das Baptitoxin von Baptisia. Fraglich ist der Cytisingehalt von den Samen der Coronilla varia und foetida L. Cytisin ist sublimierbar, hat die Eigenschaften einer zweisäurigen Base. Mit Natronkalk destilliert, gibt Cytisin Pyridin, Pyrrol und eine Base $C_9H_{13}N$; nach MAGALHAES[13]) ist Cytisin eine sekundäre Base. Im übrigen ist die Konstitution des Cytisin noch wenig aufgeklärt[14]).

---

1) STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. LXXVIII, p. 15 (1851). — 2) F. AHRENS, Ber. chem. Ges., Bd. XX, p. 2218 (1887); Bd. XXI, p. 825 (1888); Bd. XXIV, p. 1095 (1891); Bd. XXV, p. 3607 (1892); Bd. XXVI, p. 3035 (1893); Bd. XXX, p. 195 (1897). Auch G. BERNHEIMER, Gazz. chim. ital., Vol. XIII, p. 451 (1883). Darstellung von Spartein: HONDÉ, Arch. Pharm., 1886, p. 104. Konstitution: MOUREU u. VALEUR, Compt. rend., Tome CXXXVII, p. 194 (1903). — 3) R. WACKERNAGEL u. R. WOLFFENSTEIN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3238 (1904). Vgl. auch Ch. MOUREU u. A. VALEUR, Journ. pharm. chim. (6), Tome XVIII, p. 502 (1904). — 4) R. WILLSTÄTTER u. W. MARX, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 2351 (1904). — 5) A. PARTHEIL, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3201 (1890); Arch. Pharm., Bd. CCXXXII, p. 161, 486 (1894); Bd. CCXXX, p. 448 (1892). — 6) P. C. PLUGGE, Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 48, 561; Bd. CCXXXII, p. 444 (1894); Bd. CCXXXIII, p. 294 u. 430 (1895); PLUGGE u. A. RAUWERDA, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 1120; 1898, Bd. I, p. 260. — 7) CHEVALIER u. LASSAIGNE, Journ. pharm. chim., Tome IV, p. 340 (1818). — 8) HUSEMANN u. MARMÉ, Zeitschr. f. Chem., Bd. I, p. 161 (1865); Neues Jahrb. f. Chem., Bd. XXVI, p. 172; Bd. XXXI, p. 193. — 9) BUCHKA u. MAGALHAES, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 253, 674 (1891). — 10) PARTHEIL, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3201 (1890); Bd. XXIV, p. 634 (1891). — 11) W. GERRARD, Chem. Centr., 1886, p. 882; 1890, Bd. II, p. 245; GERRARD u. SYMONS, Pharm. Journ. Tr., Vol. XIX, p. 1029 (1889); Vol. XX, p. 1017 (1890). — 12) WOOD, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. VII, p. 284 (1877); Vol. VIII, p. 283 (1878). — 13) A. MAGALHAES, Über Cytisin, Dissert. Göttingen, 1891. — 14) Zur Cytisinchemie vgl. noch J. LAMMERS, Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, Heft 5 (1897); M. FREUND u. A. FRIEDMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 605 (1901); FREUND, ibid., Bd. XXXVII, p. 16 (1904); A. RAUWERDA, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 268.

Matrin $C_{15}H_{24}N_2O$, ein mit Lupanin isomeres Alkaloid, entdeckte NAGAI in der Wurzel von Sophora angustifolia. Es ist nach PLUGGE[1]) vom Cytisin sicher verschieden. Anagyrin ist neben Cytisin im Samen von Anagyris foetida enthalten[2]). Gefunden wurde es zuerst von HARDY und GALLOIS[3]) und von REALE[4]). KLOSTERMANN[5]) gab dem Anagyrin die Formel $C_{15}H_{22}N_2O$ und hält es für ein Butylcytisin.

In Lupinusarten wurden drei Alkaloide aufgefunden, welche vorzüglich in den Samen vorkommen: Spartein, ferner das Lupinin $C_{10}H_{19}NO$, und Lupanin $C_{15}H_{24}N_2O$. Der Gesamtalkaloidgehalt der Samen verschiedener Lupinusarten beträgt nach TÄUBER[6]) bei Lup. Cruikshankii 1 Proz., luteus 0,81 Proz., albus 0,51 Proz., polyphyllus 0,48 Proz., termis 0,39 Proz., angustifolius 0,29 Proz., hirsutus 0,02 Proz. Damit stimmen auch die von HILLER[7]) ermittelten Zahlen ziemlich überein. Lupinin und Lupanin sind feste Stoffe; Spartein stimmt wesentlich mit der von SIEWERT[8]) untersuchten Substanz überein. In der gelben Lupine und deren schwarzsamigen Varietät kommt Lupinin und Spartein gemeinsam vor; das Lupanin, ein nach den Erfahrungen von E. SCHMIDT, DAVIS und GERHARD[9]), sowie nach SOLDAINI[10]) racemischer Stoff, kommt bei Lupinus albus und angustifolius in seiner racemischen und rechtsdrehenden Form vor; Lupanin ist auch bei perennis und polyphyllus vorhanden; nach E. SCHMIDT und BERGH[11]) ist in Lup. perennis Lupanin das Hauptalkaloid. Obwohl sich schon ältere Autoren: 1835 CASSOLA[12]), 1867 SIEWERT und EICHHORN[13]) mit den Lupinusbasen befaßt hatten, wurde doch erst durch die auf LIEBSCHERS Untersuchungen[14]) folgenden Arbeiten von BAUMERT[15]) und HAGEN[16]) Klarheit über die verschiedene Natur der einzelnen Lupinusalkaloide gewonnen, und auch CAMPANI und GRIMALDI[17]), sowie SOLDAINI[18]) erwarben sich um die Kenntnis dieser Stoffe Verdienste. Versuche, die Konstitution der Lupinusbasen zu bestimmen, liegen vor von SOLDAINI[19]), welcher fand, daß das Lupanin bei der Oxydation Pyrrol liefert, sowie von WILLSTÄTTER[20]) bezüglich des

1) P. C. PLUGGE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIII, p. 441 (1895). — 2) Vgl PARTHEIL u. SPASSKI, Apothek.-Ztg., 1895, p. 903; E. SCHMIDT, Arch. Pharm. Bd. CCXXXVIII, p. 184 (1900). — 3) E. HARDY u. N. GALLOIS, Compt. rend., Tome CVII, p. 247 (1888); Journ. pharm. chim., 1889, p. 14. — 4) N. REALE, Gazz. chim. ital., Vol. XVII, p. 325 (1887). — 5) M. KLOSTERMANN, Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 1130; E. SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 184 1899); F. M. LITTERSCHEID, ibid., p. 191. — 6) E. TÄUBER, Landw. Versuchst., Bd. XXIX, p. 451 (1883). — 7) E. HILLER, Versuchst., Bd. XXXI, p. 336 (1884). — 8) SIEWERT, Versuchst., Bd. XII, p. 306 (1867). — 9) E. SCHMIDT, Pharm. Centralhalle, 1896, Bd. XXXVII, p. 538; Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, p. 192 1897); L. SHERMAN DAVIS, Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, p. 199 ff. (1897); K. GERHARD, ibid., p. 342, 355; J. CALLSEN, ibid., Bd. CCXXXVII, p. 566 (1898); E. SCHMIDT u. L. BEREND, ibid., Bd. CCXXXV, p. 262 (1897). — 10) SOLDAINI, Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, p. 368 (1897). — 11) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXLII, p. 409 (1904); G. FR. BERGH, ibid., p. 416. — 12) CASSOLA, Berzelius' Jahresber., Bd. XV, p. 343 (1836). — 13) EICHHORN, Landw. Versuchst., 1867, p. 272. — 14) G. LIEBSCHER, Centr. Agrikult., Bd. X, p. 180 (1880). — 15) G. BAUMERT, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 1150, 1321, 1880, 1882 (1881); Bd. XV, p. 1951, 631, 634 (1882); Lieb. Ann., Bd. CCXIV, p. 361 (1882); Lieb. Ann., Bd. CCXXVII, p. 207 (1885); Arch. Pharm., Bd. CCXXIV, p. 49 (1886). — 16) HAGEN, Lieb. Ann., Bd. CCXXX, p. 367 (1885). — 17) CAMPANI, Staz. sperim., Vol. IX, p. 207 (1880): CAMPANI u. BETTELLI, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 2253 (1881); CAMPANI u. GRIMALDI, Gazz. chim. ital., Vol. XXI, p. 432 (1891). 18) SOLDAINI, Rendiconti Linc. (4), Vol. VII, p. 469 (1891); Gazz. chim. ital., Vol. XXIII, p. 143 (1893); Vol. XXV, p. 352 u. 365 (1895). — 19) SOLDAINI, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 669; 1903, Bd. I, p. 930; 1903, Bd. II, p. 839. — 20) R. WILLSTÄTTER, Verhandl. Naturforsch.-Ges., 1901, Bd. II 2, p. 647 (Hamburg); Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 1910 (1902).

Lupinins, in welchem ein bicyklisches System nach Analogie der „zweiten Hälfte“ des Cinchonins vermutet wird:

```
   C·········—C
  /
N<——C·········—C;
  \
   C········—C
```

auch lieferte WILLSTÄTTER den Nachweis, daß dem Lupinin nicht die BAUMERTsche Formel $C_{21}H_{40}N_2O_2$, sondern die oben angeführte Zusammensetzung $C_{10}H_{19}NO$ zugesprochen werden muß.

Retamin ist endlich eine aus den jungen Zweigen und der Rinde von Genista sphaerocarpa von BATTANDIER und MALOSSE[1]) isolierte Base von der Zusammensetzung $C_{15}H_{26}N_2O$; sie könnte ein Oxyspartein sein, ist jedoch von den künstlichen Oxysparteinen, die man kennt, verschieden.

Aus den übrigen Tribus der Papilionaceen sind viel weniger alkaloidhaltige Pflanzen bekannt.

Trigonellin $C_7H_7NO_2$ ist die von JAHNS[2]) in den Samen der Trigonella Foenum graecum gefundene Base, die durch SCHULZE und FRANKFURT[3]) auch für Pisum sativum und Cannabis sativa angegeben worden ist; sie soll sogar in Avena vorkommen, und wurde von THOMS[4]) außerhalb der Leguminosengruppen auch für die Samen von Strophanthus hispidus und Kombé konstatiert. Das Trigonellin ist mithin eine der wenigen Pyridinbasen von weiter verbreitetem Vorkommen. Die Konstitution des Trigonellins ist bekannt; es handelt sich um ein Methylbetain der Nikotinsäure, wie JAHNS feststellen konnte:

```
                     O———————CO
                     |        |
                     |  CH———C
Trigonellin:  CH3·N<          >CH
                     \CH=CH/
```

Es konnte auch synthetisch dargestellt werden. Nach MOOSER[5]) enthalten ferner die Samen von Arachis ein Alkaloid: **Arachin** $C_5H_{13}N_2O$.

Die übrigen von Papilionaceen angegebenen Alkaloide sind fast gänzlich ihrer chemischen Natur nach unbekannt. Das **Physostigmin** oder **Eserin** aus den Kotyledonen der reifen Samen von Physostigma venenosum Balf., von JOBST und HESSE[6]) 1864 entdeckt, hat die Zusammensetzung $C_{15}H_{21}N_3O_2$. Ob es mit den in Mucunaarten vorkommenden Basen etwas zu tun hat, ist zweifelhaft[7]). HARNACK[8]) hatte außer Eserin von den Physostigmasamen noch ein zweites Alkaloid: Calabarin angegeben, welches aber nach EHRENBERG[9]) nur ein Zersetzungsprodukt des Eserin darstellt. Das von HARDY und GALLOIS[10]), sowie HARNACK[11])

---

1) BATTANDIER u. TH. MALOSSE, Compt. rend., Tome CXXV, p. 360 (1897) u. p. 450. — 2) E. JAHNS, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 2518 (1885); Bd. XX, p. 2840 (1887). Vgl. auch HANTZSCH, ibid., Bd. XIX, p. 31 (1886). Synthese: A. PICTET u. GENEQUAND, ibid., Bd. XXX, p. 2122 (1897). — 3) E. SCHULZE u. S. FRANKFURT, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 769 (1894). Ferner F. MARINO-ZUCCO u. G. VIGNOLO, Ber., Bd. XXVIII, p. 558 (Ref.) (1895). — 4) THOMS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 271, 404 (1898). — 5) W. MOOSER, Landwirtschaftl. Versuchsstat., Bd. XL, p. 321 (1904). — 6) JOBST u. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CXXIX, p. 115. Über kristallisiertes Eserin, ORLOFF, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 1214. — 7) Mucuna: HOLMES, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. IX, p. 913; DRIESSEN-MAREEUW, Just bot. Jahresber., 1901, Bd. II, p. 22. — 8) E. HARNACK u. L. WITKOWSKI, Arch. exper. Pathol., Bd. V. p. 401 (1876); Bd. XII, p. 335 (1880); A. POEHL, Just Jahresber., 1880, Bd. I, p. 348. — 9) A. EHRENBERG, Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 439. — 10) N. GALLOIS u. E. HARDY, Bull. soc. chim., Tome XXVI, p. 39 (1876). — 11) E. HARNACK u. ZABROCKI, Arch. exper. Path., Bd. XV, p. 403 (1882); HARNACK, Berl. klin. Wochenschr., 1895, p. 159; Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 561 (1896).

studierte Alkaloid der Rinde von Erythrophloeum guineense und anderer Arten dieser Gattung: Erythrophloein $C_{28}H_{43}NO_7$; das Paucin[1]) aus der Frucht von Pentaclethra macrophylla, $C_{27}H_{39}N_5O_5$; das Nikoulin aus Robinia Nicou (Aubl.) [GEOFFROY[2])]; die von Oxytropis Lamberti angegebene Base[3]), ferner die nach GRESHOFF[4]) von Erythrina Broteroi Hassk. und Crotalaria retusa angegebenen Alkaloide sind nicht näher bekannt.

Die Physiologie der bei Leguminosen vorkommenden Alkaloide wurde noch nicht in Untersuchung genommen.

Die Basen der Erythroxylonarten.

Die meisten Erythroxylonarten scheinen nach den Untersuchungen von EIJKMAN[5]) und LIEBERMANN[6]) in Rinde und Blättern reich an Alkaloiden zu sein. Für den Gesamtalkaloidgehalt verschiedener (javanischer) Arten gab EIJKMAN folgende Werte an:

	Rinde		Blätter
Erythroxylon Coca	0,976 Proz.	($^3/_4$ hiervon	1,3196 Proz.
„ montanum	0,035 „	Cocain)	0,1281 „
„ retusum	0,041 „		0,1675 „
(Sethia) acuminatum	—		0,125 „
„ laurifolium	—		0,1605 „

Die vorkommenden Alkaloide, deren Physiologie ebenfalls noch ihrer Bearbeitung harrt, sind 9 an der Zahl, durchaus der Gattung Erythroxylon eigen, bieten aber teilweise interessante Beziehungen zu den Tropinbasen der Solanaceen. Alle enthalten den fünfgliedrigen Pyrrolidinring. Man kann sie von einer gemeinsamen Muttersubstanz dem „Ekgonin" $C_9H_{15}NO_3$ ableiten. Diese Basen sind folgende:

Cocain $C_{17}H_{21}NO_4$	Tropacocain $C_{15}H_{19}NO_2$
Cinnamylcocain $C_{19}H_{23}NO_4$	Hygrin $C_8H_{15}NO$
α- und β-Truxillin $(C_{19}H_{23}NO_4)_2$	Cusk-hygrin $C_{13}H_{24}NO$
Benzoylekgonin $C_{16}H_{19}NO_4$	Methylcocain $C_{13}H_{24}NO_2$

Die 4 erstgenannten sind in den Blättern aller Kulturvarietäten von E. Coca vorgefunden worden. Das Cocain wurde 1860 durch NIEMANN[7]) aus Cocablättern isoliert, wo es das Hauptalkaloid (bis 1 Proz.) darstellt. Es wird bekanntlich wegen seiner merkwürdigen anästhesierenden Wirkungen in großem Umfange medizinisch verwendet. LOSSEN[8]) erkannte, daß Cocain durch Säuren leicht hydrolysiert wird unter Bildung von Methylakohol, Benzoesäure und der Base Ekgonin:

$$C_{17}H_{21}NO_4 + 2\,H_2O = C_6H_5\cdot COOH + CH_3OH + C_9H_{15}NO_3.$$

Kochen mit Wasser zerlegt in Benzoyl-Ekgonin und Methylalkohol [EINHORN[9])]. Auch die Vereinigung der Spaltungsprodukte zu Cocain ist gelungen [MERCK, SKRAUP[10])]. Die Entdeckung, daß Cocain Methyl-

1) E. MERCK, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 434. — 2) E. GEOFFROY, Ann. inst. colon. Marseille, 1895, T. III, p. 1. — 3) PRESCOTT, Amer. journ. pharm., Vol. L, p. 564 (1878). — 4) M. GRESHOFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3537 (1890). — 5) EIJKMAN, Ann. jard. bot. Buitenzorg, T. VII, p. 224 (1888). — 6) LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 22 u. 675 (1889). — 7) A. NIEMANN, Lieb. Ann., Bd. CXIV, p. 213 (1860). — 8) W. LOSSEN, Lieb. Ann., Bd. CXXXIII, p. 351. — 9) EINHORN, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 47 (1888). — 10) W. MERCK, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 2264 (1885); ZD. SKRAUP, Monatshefte Chem., Bd. VI, p. 560 (1885); EINHORN, l. c. u. p. 3335; Bd. XXII, p. 619 (Ref.) (1889).

benzylekgonin ist, war praktisch wichtig, weil man nun aus dem aus den „Nebenalkaloiden" erhältlichen Ekgonin künstliches Cocain herstellen kann [1]). Unter diesen Nebenalkaloiden ist eine Reihe von Ekgoninestern bekannt geworden:

Das Cinnamylcocain ist ein Ekgonin-Zimmtsäureester; es ist sehr reichlich in javanischen Cocablättern gefunden worden [GIESEL, LIEBERMANN [2])]. Das α- und β-Truxillin von HESSE [3]) ursprünglich im Gemenge als „Cocamin" beschrieben, wurde von LIEBERMANN [4]) aufgeklärt, welcher die beiden isomeren Basen schied, und zeigte, daß beide bei der Verseifung mit Barythydrat Ekgonin, Methylalkohol und eine Säure ergeben, die als (α und β) Truxillsäure $C_8H_{16}O_4$ bezeichnet wurde:

$$C_{38}H_{46}N_2O_2 + 4\,H_2O = 2\,C_9H_{15}NO_3 + 2\,CH_3OH + C_{18}H_{16}O_4$$

LIEBERMANN und seine Schüler [5]) klärten auch die Konstitution der Truxillsäuren auf. Es handelt sich um Polymere der Zimmtsäure ohne doppelte Bindung: Tetramethylenderivate der Form:

I.

```
   /CH—CH  \
CH<         >C—CH—CH—COOH
   \CH=CH  /   |   |          /CH—CH\
         COOH·CH   CH—C<              >CH
                          \CH=CH/
```

II.

```
    CH—CH
CH<        >C—CH—CH—COOH
    CH=CH          |
    CH—CH          |
CH<        >C—CH—CH—COOH
    CH=CH
```

Von der Muttersubstanz dieser Ester, zu denen auch das native Benzoylekgonin [6]) noch gehört, dem Ekgonin selbst, zeigte STOEHR [7]), daß es, mit Zinkstaub destilliert Äthylpyridin liefert; EINHORN [8]) entdeckte, daß das Anhydro-ekgonin, mit Salzsäure erhitzt, neben CO_2 eine mit dem Tropidin identische Base gibt, somit Tropidinkarbonsäure ist. WILLSTÄTTER [9]), der verdiente Erforscher der Solanaceenalkaloide und Tropinbasen, stellte auch alsbald die Ekgoninform fest, welche nach WILLSTÄTTER und MÜLLER [10]) als β-Karbonsäure des Tropins folgende Kombination des Pyridin- und Pyrrolidinringes darstellt:

---

1) LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 3196; Bd. XXVII, p. 2051; EINHORN u. WILLSTÄTTER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 1523 (1894). — 2) GIESEL, Pharm. Ztg., Bd. XXXIV, p. 516 (1889); LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 3372. — 3) O. HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 665; Lieb. Ann., Bd. CCLXXI, p. 180. — 4) LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 2342; Bd. XXII, p. 672 (1889). — 5) Vgl. Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 2342; Bd. XXII, p. 124, 130, 680, 782, 2240, 2256, 2261; Bd. XXIII, p. 317, 2516; Bd. XXIV, p. 2589; Bd. XXV, p. 90; Bd. XXVI, p. 834; H. LANGE, Bd. XXVII, p. 1409, 1416; Bd. XXXI, p. 2095; HAUSMANN, ibid., Bd. XXII, p. 2023. Synthese: C. N. RIIBER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 2411 (1902). — 6) Vgl. SKRAUP, Monatshefte Chem., Bd. VI, p. 556 (1885); MERCK, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 1594. — 7) STOEHR, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 1126 (1889). — 8) EINHORN, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 399 (1889). — 9) WILLSTÄTTER, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 2679 (1897); Bd. XXXI, p. 1534, 2498. — 10) WILLSTÄTTER u. W. MÜLLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 1212, 2655 (1898).

```
CH2—CH———CH·COOH
 |    |     |
 |  N·(CH)3 CH·OH      Ekgonin, dessen Methylbenzoylester:
 |    |     |
CH2—CH——— CH2

            CH2—CH———CH·CO·OCH3
             |    |    |
             |  N·CH3  CH·O·OC·C6H5    das Cocain darstellt.
             |    |    |
            CH2—CH———CH2
```

Cocain ist ein racemischer Stoff, in seiner d- und l-Modifikation bekannt; letztere ist das Hauptalkaloid der Cocablätter. Cocain ist durch seine hohe Löslichkeit in Petroläther ausgezeichnet vor anderen Pflanzenbasen. Zur Identifizierung von Cocain wurden mehrere Reaktionen empfohlen. FEREIRA DA SILVA [1]) dampft festes Alkaloid mit etwas Salpetersäure ein, versetzt den Rückstand mit 1—2 Tropfen alkoholischer KHO, worauf beim Verreiben mit dem Glasstabe ein pfefferminzartiger Geruch auftritt. Kein anderes aus wässerig-ammoniakalischer Lösung durch Benzin ausziehbares Alkaloid gibt diese Reaktion. SIEMSSEN [2]) findet, daß das durch 5 Minuten langes Erhitzen von 0,1 g Cocainsalz mit 1 ccm H_2SO_4 auf 100° erhaltene, und mit 2 ccm Wasser verdünnte Reaktionsprodukt mit Natriummolybdat und Ferrocyankali einen braunroten Niederschlag gibt, wie kein anderes Alkaloid. Beim Erhitzen von Cocain mit alkoholischer Kalilauge tritt merklicher Geruch nach Benzoesäuremethylester auf. Eine jodometrische Methode zur Cocainbestimmung ist von GARSED und COLLIE [3]) ausgearbeitet worden. GÜNTHER [4]) wies das Vorkommen von **Methylcocain** im Handelscocain nach; dieses Alkaloid ist seinem Verhalten nach als Äthylbenzoylekgonin oder Homococain aufzufassen.

Das von GIESEL [5]) in javanischen Cocablättern gefundene **Tropacocain** oder **Benzoyl-ψ-tropein** $C_{15}H_{19}NO_2$ hat LIEBERMANN [6]) näher untersucht. Beim Erhitzen mit Salzsäure gibt es Benzoesäure und die Base $C_8H_{15}NO$: Pseudotropin, welche von dem aus Hyoscin darstellbaren Produkte gänzlich verschieden ist. Es ist ein Stereoisomeres zum Tropin, und entspricht der Formel

```
CH2 — CH — CH2                                CH2 — CH — CH2
 |     |    |                                  |     |    |
 |   N·CH3 CH2    und Tropacocain ist          |   N·CH3 CH·O·OC·C6H5
 |     |    |     daher:                       |     |    |
CH2 — CH — CH2                                CH2 — CH — CH2
```

Das von LOSSEN [7]) in den Cocablättern entdeckte **Hygrin** wurde durch die Forschungen LIEBERMANNS und dessen Mitarbeiter KÜHLING,

1) A. J. FEREIRA DA SILVA, Bull. soc. chim. (3), Tome IV, p. 471 (1889). — 2) H. SIEMSSEN, Pharm. Ztg., Bd. XLVIII, p. 534 (1903). Über Cocainnachweis ferner H. PROELSS, Apothek.-Ztg., Bd. XVI, p. 779 (1901); FRESENIUS, Qualit. Analyse (1895), p. 573; C. REICHARD, Chemik.-Ztg., Bd. XXVIII, p. 209 (1904); Pharm. Centralhalle, Bd. XLV, p. 645 (1904). — 3) W. GARSED u. J. N. COLLIE, Proc. chem. soc., Vol. XVII, p. 89 (1901); auch GARSED, Pharm. Journ., Bd. LXXI, p. 784 (1903). — 4) F. GÜNTHER, Ber. pharm. Ges., Bd. IX, p. 38 (1899). Das Cocainidin von G. L. SCHÄFER, Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 1293, soll hiervon verschieden sein. — 5) GIESEL, Pharm. Ztg., 1891, p. 419. — 6) LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 2336, 2587; Bd. XXV, p. 927. — 7) LOSSEN, Lieb. Ann., Bd. CXXI, p. 374 (1862); Bd. CXXXIII, p. 352 (1865).

CYBULSKI und GIESEL[1]) vollständig aufgeklärt; die Substanz erwies sich nicht als einheitlich und ließ sich bei den bolivianischen „Cusko“-Blättern in Hygrin $C_8H_{15}NO$ und die Base Cusk-Hygrin $C_{13}H_{24}N_2O$ trennen. Die Konstitution des α-Hygrins ist bekannt; die Substanz gibt mit Chromsäure oxydiert Hygrinsäure, welche sich als Methylpyrrolidinkarbonsäure erkennen ließ. Das Hygrin selbst ist ein n-Methylpyrrolidin-α-äthylketon:

$$\begin{array}{lll} & \diagup CH_2 & - CH_2 \\ CH_3 \cdot N & & \quad | \\ & \diagdown CH & - CH_2 \\ & \quad | & \\ & CO - CH_2 \cdot CH_3. & \end{array}$$

Für das Cusk-Hygrin nimmt LIEBERMANN[2]) die Konstitution:

$$\begin{array}{llllll} & \diagup CH_2 - CH_2 & & & & \\ CH_3 \cdot N & \qquad | & & & & \\ & \diagdown CH - CH_2 & & CH_2 - CH_2 & & \\ & \quad | & \diagup & & & \\ & CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 - CH & & \qquad | & & \text{an.} \\ & & \diagdown & & & \\ & & & N \cdot CH_3 - CH_2 & & \end{array}$$

WILLSTÄTTER[3]) hat durch die Synthese gezeigt, daß die Hygrinsäure tatsächlich die n-Methylpyrrolidin-α-karbonsäure darstellt.

Die Cocaalkaloide regen sehr zur biochemischen Erforschung ihres Ursprunges in der Pflanze an, da wir das Hygrin mit einem Eiweißspaltungsprodukt, der α-Pyrrolidinkarbonsäure in naher Beziehung stehen sehen, und, wie WILLSTÄTTER aus chemischen Gründen wahrscheinlich gemacht hat, Hygrin, Tropacocain, Cocain, welche nebeneinander vorkommen, genetische Beziehungen aufweisen könnten:

Hygrin:

$$\begin{array}{lll} CH_2 - & CH - & CH_2 \\ | & | & | \\ | & N \cdot CH_3 & CO \\ | & | & | \\ CH_2 - & CH_2 & CH_3 \end{array}$$

Tropacocain:

$$\begin{array}{lll} CH_2 - & CH - & CH_2 \\ | & | & | \\ & N \cdot CH_3 & CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ | & | & | \\ CH_2 - & CH - & CH_2 \end{array}$$

Cocain:

$$\begin{array}{lll} CH_2 - & CH - & CO \cdot OCH_3 \\ | & | & | \\ | & N \cdot CH_3 & CH \cdot O \cdot OC \cdot C_6H_5 \\ | & | & | \\ CH_2 - & CH - & CH_2 \end{array}$$

Vielleicht dürfte noch das Tropinon

$$\begin{array}{lll} CH_2 - & CH - & CH_2 \\ | & | & | \\ | & N \cdot CH_3 & CO + H_2O \\ | & | & | \\ CH_2 - & CH - & CH_2 \end{array}$$

1) LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 675 (1889); LIEBERMANN u. O. KÜHLING, ibid., Bd. XXIV, p. 407 (1891); Bd. XXVI, p. 851 (1893); LIEBERMANN u. CYBULSKI, ibid., Bd. XXVIII, p. 578 (1895); Bd. XXIX, p. 2050; LIEBERMANN u. GIESEL, ibid., Bd. XXX, p. 1113 (1897). — 2) Vgl. WILLSTÄTTER folg. Anmerkung, p. 1161. — 3) R. WILLSTÄTTER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 1160 (1900).

unter den Nebenalkaloiden der Cocablätter gefunden werden können, womit ein weiteres Übergangsglied von Tropacocain zu Cocain sichergestellt wäre.

F. Weitere Alkaloide aus den Familien der Reihe Geraniales.

Von Zygophyllaceen ist Peganum Harmala als alkaloidhaltig bekannt, dessen Samen etwa 4 Proz. Alkaloide, angeblich an Phosphorsäure gebunden, enthält; dieselben wurden schon von GOEBEL und von FRITZSCHE[1]) untersucht, in neuerer Zeit hat O. FISCHER[2]) eingehende Studien über diese Basen angestellt. FISCHER unterscheidet drei Harmalabasen: Harmalin $C_{13}H_{14}N_2O$, das Hauptalkaloid; Harmol $C_{12}H_{10}N_2O$ und Harmin $C_{13}H_{12}N_2O$. Die Lösungen der Salze dieser Basen zeigen blaue Fluoreszenz. Die Konstitution der Harmalabasen ist noch unbekannt. Der Sitz dieser Alkaloide ist ausschließlich die Samenschale.

Unter den alkaloidführenden Rutaceen sind am besten untersucht die Blätter verschiedener südamerikanischer Pilocarpusarten, welche als „Jaborandi" im Handel sind; zahlreiche Arten, die sich bei HOLMES[3]) näher angeführt finden, haben alkaloidreiche Blätter. Im Handel scheinen P. pennatifolius Lem., Jaborandi Holm. und vielleicht Selloanus Engl. die häufigste Ware zu bilden. Nach PAUL und COWNLEY[4]) ist der Gehalt an Gesamtalkaloiden bei

P. microphyllus Stapf	(Maranham-Jaborandi)	0,84 Proz.
P. spicatus Holmes	(Aracati- „)	0,16 „
P. trachylophus Holm.	(Ceara- „)	0,40 „
P. Jaborandi Baill.		0,72 „

Es sind mehrere Alkaloide vorhanden, von denen das Pilocarpin, welches 1874 durch HARDY[5]) aufgefunden wurde, das Hauptalkaloid darstellt. Über die Nebenalkaloide ist vollständige Klarheit noch nicht gewonnen. Sicher steht die Existenz des von HARNACK[6]) zuerst isolierten Pilocarpidin, während das durch diesen Forscher angegebene Jaborin nach JOWETT[7]) kein einheitlicher Stoff ist, sondern aus Pilocarpin, Isopilocarpidin und etwas Pilocarpin besteht. Isopilocarpin, dem Pilocarpin isomer, kommt nach JOWETT auch als natürliche Base in den Jaborandiblättern vor. HOLMES[8]) gewann es aus den Blättern von P. microphyllus. P. spicatus enthält nach PETIT und POLONOWSKI[9]) andere Basen, das Pseudojaborin und Pseudopilocarpin. Eine zweifelhafte Substanz ist das von PARODI[10]) aus „falschem Jaborandi", den Blättern von Piper reticulatum angegebene „Jaborandin". Die empirischen Formeln sind für

1) GOEBEL, Lieb. Ann., Bd. XXXVIII, p. 363 (1837); J. FRITZSCHE, ibid., Bd. LXIV, p. 360 (1847); Bd. LXXXVIII, p. 327 (1853); Bd. XCII, p. 330 (1854); Journ. prakt. Chem., Bd. XLI, p. 31 (1847). — 2) O. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 400 (1885); Bd. XXII, p. 637; Bd. XXX, p. 2481 (1897); Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 957; O. FISCHER u. CHR. BUCK, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 329 (1905). — 3) E. HOLMES, Pharm. Journ. Tr., 1894—95, p. 520. — 4) PAUL u. COWNLEY, Pharm. Journ. Tr., 1896, p. 1. — 5) HARDY, Bull. soc. chim., Tome XXIV, p. 497 (1874); Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1594 (1875). — 6) E. HARNACK, Centr. med. Wiss., 1885, p. 417; Arch. exper. Pathol., Bd. II, p. 439; Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 613 (ref.). — 7) H. A. JOWETT, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2892 (1900); Chem.-Ztg., Bd. XXIV, No. 23 (1900); Proc. chem. soc., Vol. XVI, p. 49, 123 (1900); Journ ch. soc., Vol. LXXVII, p. 473, 851 (1900). — 8) E. M. HOLMES, Pharm. Journ. (4), Bd. XVIII, p. 54 (1904). — 9) A. PETIT u. M. POLONOWSKI, Jour. pharm. chim. (6), Tome V, No. 8 (1897). — 10) PARODI, Jahresber. Chem., 1875, p. 844.

Pilocarpin und Isopilocarpin } $C_{11}H_{16}N_2O_2$ für das Jaborin wurde dieselbe Formel
Pilocarpidin $C_{10}H_{14}N_2O_2$ wie für Pilocarpin angegeben.

Mit der Chemie der Jaborandibasen haben sich HARNACK[1]), POEHL[2]), CHASTAING[3]), MERCK[4]), HARDY und CALMELS[5]), PETIT und POLONOWSKI[6]), JOWETT[7]), PINNER, KOHLHAMMER und SCHWARZ[8]) befaßt, ohne daß alle Kontroversen zum Abschlusse gekommen wären. Pilocarpin gibt beim Erhitzen nicht Pilocarpidin, wie HARDY angenommen hatte, sondern Isopilocarpin, wie JOWETT nachwies. Eine Konstitutionsformel für das Pilocarpin hat PINNER und SCHWARZ aufgestellt:

```
C2H5—CH—CH—CH2
   |    |    |
   CO  CH2  C—N·CH3
    \  /    ||      \
     O      C———N//  CH
```

wonach das Pilocarpin keine Pyridinobase ist. Diese Formel ist aber nicht die einzig mögliche.

Ältere Ansichten über die Konstitution des Pilocarpins (HARDY, v. D. MOER, KUNDSEN[9]) kommen nicht mehr in Betracht. Angaben über Identitätsreaktionen von Pilocarpin haben HELCH und WANGERIN[10]) veröffentlicht.

Die übrigen Alkaloide der Rutaceen sind sehr wenig gekannt. Die käufliche Angosturarinde, die man meist von Cusparia trifoliata (W.) ableitet, enthält die von KÖRNER und BÖHRINGER[11]) beschriebenen Basen Cusparin $C_{20}H_{19}NO_3$, Galipein $C_{20}H_{21}NO_3$ sowie nach BECKURTS[12]) noch die sehr ähnlichen Cusparidin $C_{19}H_{17}NO_3$ und Galipidin $C_{19}H_{19}NO_3$, von denen die Natur als Pyridinobasen nicht sichergestellt ist. Aus den Samen von Casimiroa edulis Llav. et Lex. stellte BICKERN[13]) ein Alkaloid dar mit 0,8 Proz. Ausbeute: das Casimirin $C_{30}H_{32}N_2O_5$, welches ein Glukoalkaloid sein soll. Bei der Hydrolyse entsteht eine Base $C_{54}H_{54}N_4O_5$ und Traubenzucker. Alkaloidhaltig ist ferner die Rinde einer Reihe von Xanthoxylonarten. STENHOUSE[14]) beschrieb aus X. piperitum das Xanthoxylin; GIACOSA[15]) fand bei X. senegalense das Artarin $C_{21}H_{23}NO_4$

1) HARNACK u. MEYER, Lieb. Ann., Bd. CCIV, p. 67 (1880). — 2) A. POEHL, Just bot. Jahresber., 1880, Bd. I, p. 354; Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 2185 (1879). — 3) P. CHASTAING, Compt. rend., Tome XCIV, p. 223 (1882). — 4) L. MERCK, Dissert. Freiburg, 1883; E. MERCK, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 476. — 5) E. HARDY u. CALMELS, Compt. rend., Tome CII, p. 1251 (1886); Tome CV, p. 68 (1887). — 6) PETIT u. POLONOWSKI, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 1126, 1213; Bd. II, p. 131, 361. — 7) H. A. JOWETT, Proc. chem. soc., Vol. XVII, p. 56, 198; Journ. chem. soc., Vol. LXXIX, p. 1331 (1901); Proc. chem. soc., Vol. XIX, p. 54; Journ. chem. soc., Vol. LXXXIII, p. 438 (1903). Ferner HERZIG u. MEYER, Monatshefte Chem., Bd. XIX, p. 56 (1898). — 8) A. PINNER u. F. KOHLHAMMER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 1424 u. 2357 (1900); Bd. XXXIV, p. 727 (1901); PINNER u. R. SCHWARZ, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 192, 2441 (1902). — 9) HARDY, l. c.; P. KUNDSEN, Ber. pharm. Ges., Bd. VI, p. 164 (1896); v. D. MOER, ibid., Bd. V, p. 257 (1896). — 10) H. HELCH, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 146; A. WANGERIN, ibid., p. 660; E. BARRAL, Journ. pharm. chim. (6), Tome XIX, p. 188 (1904). — 11) KÖRNER u. BÖHRINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 2305 (1883); SALADIN, Berzelius' Jahresber., Bd. XIV, p. 323 (1835). 12) BECKURTS u. NEHRING, Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 591 (1891); Bd. CCXXXIII, p. 410 (1895); Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 1010. — 13) W. BICKERN, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 166 (1903). — 14) STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. LXXXIX, p. 251 (1854); Bd. CIV, p. 236 (1857). — 15) GIACOSA u. MONARI, Gazz. chim. ital., Vol. XVII, p. 362 (1887); GIACOSA u. M. SOAVE, ibid., Vol. XIX, p. 303 (1889).

und ein zweites Alkaloid; andere Angaben beziehen sich auf X. carolinianum [COLTON[1])], X. Caribaeum L. und Perrottelii Dc. [HECKEL[2])], X. scandens Bl. [VAN DER HAAR[3])]. Nach ROSENTHAL[4]) ist ferner in der Rinde (Phloëm) von Lunasia amara (Rabelaisia philippinensis) ein Alkaloid vorhanden, mit dem die von BOORSMA[5]) angegebene Base aus Lunasia costulata Miq. identisch sein dürfte.

Der Bitterstoff der Früchte von Brucea sumatrana Roxb. (Simarubaceae) ist nach EYKEN[6]) ein Alkaloid Brucamarin. Das von THOMPSON[7]) angegebene Alkaloid von „Radix Picramnia“ könnte zu einer Simarubacee gehören (Picramnin). Während von Burseraceen kein Alkaloid angegeben scheint, hat HOOPER[8]) aus dem Rhizom der Meliacee Naregamia alata das Naregamin beschrieben. BOORSMA[5]) gab Alkaloidgehalt von der Rinde des Sandoricum indicum Cav. und nervosum Bl. an, ebenso von der Rinde des Chloroxylon Swietenia Dc. und den Samen von Aphanamixis grandifolia Bl. und Lansium domesticum. Alkaloidhaltig sind dann einige Euphorbiaceen. In den Samen von Ricinus communis entdeckte TUSON[9]) das Alkaloid Ricinin. SOAVE[10]) fand im Endosperm 0,03 Proz., in den Samenschalen 0,15 Proz. dieser Substanz. Die Zusammensetzung der Base entspricht nach MAQUENNE und PHILIPPE[11]) der Formel $C_8H_8N_2O_2$. Es ist ein Pyridinderivat, dessen Konstitution nach MAQUENNE durch folgendes Schema gegeben werden kann:

```
               NH
              / |
           C    |            (Über Ricinin
         /                      vgl. auch
     HC         C                p. 179.)

 CH3·C    \   /   C·COOCH3
            N
```

Ein Alkaloid Drumin aus Euphorbia Drummondii Boiss. gab REID[12]) an. Auch die Wurzel von Stillingia silvatica soll alkaloidhaltig sein: Stillingin von BICHY[18]). Nach PLUGGE[14]) ist noch alkaloidhaltig Daphniphyllum bancanum Sulp. („Daphniphyllin“). Ein sehr fragliches Alkaloid ist das von OLLIVEIRA[15]) aus den Samen von Joannesia princeps Vell. angegebene „Johannesin“. Auch Pierardia, Prosorus, Antidesma, Galearia enthalten nach GRESHOFF[16]) Alkaloide.

G. Familien der Sapindales.

Aus den grünen Zweigen und Blättern von Buxus sempervirens isolierte schon 1830 FAURÉ[17]) eine Base, die er Buxin nannte. Neueren

1) G. H. COLTON, Amer. journ. pharm., Vol. LII, p. 191 (1880). — 2) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., Tome XCVIII, p. 996 (1884). — 3) A. W. V. DER HAAR, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 386. — 4) J. ROSENTHAL, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 1127. — 5) S. Anm. 4, p. 282. Skimmianin $C_{32}H_{20}N_3O_9$, aus den Blättern der Skimmia japonica Thunb.: J. HONDA, Arch. exp. Pathol., Bd. LII, p. 83 (1904). — 6) F. EYKEN, Chem. Centr., 1892, Bd. I, p. 211. — 7) THOMPSON, Amer. journ. pharm., 1884, p. 330. — 8) HOOPER, Pharm. Journ. Tr., 1888, p. 317. — 9) TUSON, Journ. chem. soc. (2), Vol. II, p. 195 (1864). — 10) M. SOAVE, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 853. — 11) L. MAQUENNE u. L. PHILIPPE, Bull. soc. chim., Tome XXXI, p. 466 (1904); Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 506 (1904). Über Ricinin auch TH. EVANS, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXII, p. 39 (1900). — 12) REID, Amer. journ. pharm., Vol. XVIII, p. 263 (1887). — 13) W. BICHY, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. II, p. 336. — 14) P. C. PLUGGE, Arch. exp. Pathol., Bd. XXXII, p. 266 (1893). — 15) M. OLLIVEIRA, Pharm. Journ. Tr., 1881, p. 380. — 16) S. Anm. 7, p. 284. — 17) FAURÉ, Journ. pharm., Vol. XVI, p. 428 (1830).

Untersuchungen zufolge [PAVESI und ROTONDI[1]), BARBAGLIA[2])] ist jedoch eine Reihe verschiedener Alkaloide vorhanden, von denen unterschieden wurden: Buxin, Parabuxin $C_{24}H_{43}N_3O$, Buxinidin, Parabuxidin und Buxinamin. Die früher vermutete Identität des Buxins mit der Lauraceenbase Bebeerin aus Nectandra ist sehr zu bezweifeln[3]). Anacardiaceae: In der Rinde von Loxopterygium (Schinopsis) Lorentzii fand HESSE[4]) das Alkaloid $C_{26}H_{34}N_2O_2$ Loxopterygin. Celastraceae: In den Blättern von Catha edulis findet sich ein Alkaloid Cathin [FLÜCKIGER und GEROCK[5])], welchem vielleicht die Formel $C_{10}H_{18}N_2O$ zukommt. BEITTER[6]) erhielt 0,03—0,08 Proz. Alkaloid aus den „Kat"-blättern.

H. Rhamnales, Malvales, Parietales, Opuntiales, Myrtiflorae.

Nur zerstreute Vorkommnisse von Alkaloiden; in der Rhamnacee Ceanothus americanus L. fand GERLACH[7]) die Rinde alkaloidhaltig; dieses Ceanothin ist nach GORDIN[8]) keine einheitliche Substanz. Alkaloide wurden von GRESHOFF[9]) nachgewiesen in Gouania leptostachya DC. und den Früchten einer javanischen Zizyphusart. Ancistrocladus Vahlii enthält nach EIJKMAN[10]) ein noch nicht weiter untersuchtes Alkaloid. In allen Teilen, besonders in den Blättern, findet sich auch bei Carica Papaya ein Alkaloid, das Carpain, welches GRESHOFF[11]) anfgefunden und VAN RIJN[12]) näher untersucht hat. Die Samen von Sterculia javanica R. Br. fand BOORSMA[13]) schwach alkaloidhaltig.

Größere Verbreitung haben Alkaloide in der Familie der Cactaceae, wie man in neuerer Zeit durch die Arbeiten von LEWIN, HEFFTER, HEYL, KAUDER[14]) erfahren hat. Als alkaloidführende Kakteen sind zu nennen Cereus peruvianus und pecten aboriginum Engelm. Letzterer enthält nach HEYL die Base Pectenin. Cer. grandiflorus ist nach SHARP[15]) alkaloidfrei; das „Cactin" von BONNET und BAY-TOSSIER[16]) existiert nicht. Pilocereus Sargentianus Orcutt enthält nach HEYL das Pilocerein $C_{30}H_{44}N_2O_4$. Aus der Gattung Phyllocactus wurden von HEFFTER als alkaloidhaltig namhaft gemacht Ph. Ackermanni und (Epiphyllum) Russellianus (Hook.); ebenso der Echinocereus mamillosus. Wichtige alkaloidreiche Vertreter besitzt die Gattung Echinocactus. Zu

---

1) PAVESI u. ROTONDI. Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 590 (1874); ALESSANDRI, Pharm. Journ. Tr., 1882, p. 23. — 2) BARBAGLIA, Gazz. chim. ital., Vol. XIII, p. 249 (1883); Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 2655 (1884); Just bot. Jahresber., 1887, Bd. II, p. 499; 1891, Bd. I, p. 62. — 3) Vgl. M. SCHOLTZ, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, p. 530 (1898). — 4) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCXI, p. 274 (1882). — 5) FLÜCKIGER u. GEROCK, Chem. Centr., 1887, p. 1377. Über Catha auch C. COLLIN, Journ. pharm. chim., 1893, p. 337. — 6) A. BEITTER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 17 (1901). — 7) F. GERLACH, Amer. journ. pharm., 1891, p. 332. — 8) H. GORDIN, Apoth.-Ztg., Bd. XV, p. 522 (1900). — 9) S. Anm. 7, p. 284. — 10) EIJKMAN, Annal. jard. Buitenzorg., Tome VII, p. 224 (1888). — 11) M. GRESHOFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3537 (1890). — 12) T. VAN RIJN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 184 (1893); Bd. CCXXXV, p. 332 (1897); Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 1023; Bd. II, p. 84; 1897, Bd. I, p. 985; Bd. II, p. 554. — 13) S. Anm. 4, p. 282. — 14) L. LEWIN, Arch. exper. Pathol., Bd. XXIV, p. 401 (1888); Bd. XXXIV, p. 374 (1895); Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 565 u. 1042; A. HEFFTER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 2975 (1894); Bd. XXIX, p. 216 (1896); Bd. XXXIV, p. 3004 (1901); Apoth.-Ztg., Bd. XI, p. 746 (1896); Arch. exper. Pathol., Bd. XXXIV, p. 65 (1894); Bd. XL, p. 385 (1898); G. HEYL, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 451 (1901); E. KAUDER, ibid., Bd. CCXXXVII, p. 190 (1899). — 15) G. SHARP, Pharm. Journ. Tr., 1897, No. 1434. — 16) BONNET u. BAY-TOSSIER, Pharm. Post, 1891, p. 1008.

Echinocactus Williamsii Lem. sind nach SCHUMANNS[1]) Bearbeitung der Cactaceen jene Arten zu rechnen, welche LEWIN und HEFFTER als Anhalonium Williamsii, Anhalonium Lewinii und Jourdanianum anführten. A. Williamsii und Lewinii enthalten das Alkaloid Pellotin:

$$C_{11}H_{12}N \cdot (OCH_3)_2 \cdot OH;$$

die erstere Art zu 0,9 Proz., in der zweitgenannten Art wird es von 5 anderen Basen begleitet. Das Lophophorin $C_{13}H_{17}NO_3$ ist das Hauptalkaloid des „Anh. Lewinii". Außerdem wurden in dieser Pflanze nachgewiesen das Anhalonin $C_{12}H_{15}NO_3$, das Mezkalin $C_8H_8N(OCH_3)_3$, das Anhalonidin $(OCH_3)_2 \cdot OH \cdot C_{10}H_7 > NH$ und das Anhalamin $C_{11}H_{15}NO_3$. Der Gesamtgehalt an Alkaloiden beträgt 1,1 Proz. des trockenen Materials. Anhalin wurde ferner in geringer Menge gefunden in Ariocarpus fissuratus (Eng.). Anhalin entspricht der Formel $C_{10}H_{17}NO$. Auch Ariocarpus retusus Scheidw. (= Anhalonium prismaticum) ist alkaloidhaltig. HEFFTER fand endlich Alkaloide in Mamillaria cirrhifera (als Echinocactus Visnagra im Handel!) und M. centricirrha. Vielleicht hat man es in den Cactusbasen nicht mit Pyridinbasen zu tun, indem HEFFTER nachwies, daß das Mezkalin wenigstens einen Pyrrogalloltrimethyläther mit N-haltiger Seitenkette darstellt

$$(OCH_3)_3 \equiv C_6H_2 \cdot NH \cdot CH_3.$$

Beziehungen der einzelnen Alkaloide untereinander sind noch nicht bekannt. Die physiologischen Verhältnisse dieser Basen fanden noch keine Bearbeitung.

Punica Granatum führt in der Rinde der Zweige, des Stammes und der Wurzel Alkaloide, von denen TANRET[2]) etwa 3—4 ‰ in kristallisiertem Zustande als Ausbeute erhielt. RIGHINI[3]) hatte als „Punicin" ein unreines Präparat beschrieben; TANRET nannte sein kristallisiertes Alkaloid Pelletierin. Doch handelt es sich auch hier, wie TANRET[4]) alsbald fand, um eine Mischung nahestehender Basen, von denen TANRET vier unterschied, das Pelletierin, Pseudopelletierin, Isopelletierin und Methylpelletierin. Um die Chemie dieser Alkaloide, denen PICCININI[5]) später noch eine dem Methylpelletierin isomere Base der Granatrinde hinzufügte, haben sich CIAMICIAN und SILBER[6]), sowie PICCININI[7]) große Verdienste erworben. Nach den Ergebnissen dieser Arbeiten haben die Granatalkaloide folgende Zusammensetzung:

		Pseudopelletierin	$C_9H_{15}NO$
Pelletierin, Isopelletierin	$C_8H_{15}NO$	Methylpelletierin, Isomethylpelletierin	$C_9H_{17}NO$

Von diesen Alkaloiden, welche Flüssigkeiten von stark basischem Charakter darstellen (nur Pseudopelletierin ist bei Zimmertemperatur fest), ist das Pseudopelletierin am besten bekannt. Es lieferte in seinen Derivaten Produkte, welche mit den Stoffen der Tropinreihe große Analogie

1) K. SCHUMANN, Natürl. Pflanzenfamilien von ENGLER u. PRANTL, Bd. III, 6a, p. 187, 196. — 2) TANRET, Compt. rend., Tome LXXXVI, p. 1270; Tome LXXXVII, p. 358 (1878); DURAND, Journ. pharm. chim. (4), Tome XXVIII, p. 168 (1878). — 3) RIGHINI, Journ. pharm., Vol. V, p. 298 (1846). — 4) C. TANRET, Compt. rend., Tome LXXXVIII, p. 716 (1879); Tome XC, p. 695 (1880). — 5) A. PICCININI, Chem. Centr., 1899, Bd. II, p. 879. — 6) G. CIAMICIAN u. P. SILBER, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 514, 1601 (1892); Gazz. chim. ital., Vol. XXIV, p. 350 (1894); Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 156, 2738 (1893); Bd. XXVII, p. 2850, 2738 (1894); Bd. XXIX, p. 481 (1896). — 7) A. PICCININI, Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 1292; Bd. II, p. 808, 828; 1900, Bd. I, p. 140; 1901, Bd. II, p. 643.

zeigen, so daß auch im Pseudopelletierin ein doppeltes Ringsystem angenommen wird. Pseudopelletierin hat Ketoncharakter, weshalb es CIAMICIAN und SILBER als „n-Methylgranatonin" bezeichneten; es liefert beim Abbau α-Propylpyridin; PICCININI bewies, daß die Tropinongruppe $-CH_2 \cdot CO \cdot CH_2-$ auch im Pseudopelletierin anzunehmen ist. Da sich bei der Oxydation der n-Methylgranatsäure (einem Oxydationsprodukte des Granatolins) Suberonsäure gewinnen läßt, ähnlich wie Tropinsäure n-Pimelinsäure gibt, so gab PICCININI dem Pseudopelletierin folgendes Konstitutionsschema:

$$\begin{array}{ccc} CH_2 - & CH - & CH_2 \\ | & | & | \\ CH_2 & N \cdot CH_3 & CO \\ | & | & | \\ CH_2 - & CH - & CH_2 \end{array}$$

eine Verkettung zweier sechsgliedriger Ringe.

Die Wurzelrinde von Punica ist nach STOEDER [1]) viel alkaloidreicher (1 Proz. Ausbeute) als die Stammrinde, welche nur etwa $^1/_3$ dieses Alkaloidgehaltes aufweist.

Von Myrtaceen wurde nur aus der Jambosawurzel durch GERRARD [2]) das nicht weiter bekannte Jambosin $C_{10}H_{15}NO_3$ als Alkaloid angegeben.

I. Umbellifloren.

Von allen Umbelliferen ist nur Conium maculatum L. mit Sicherheit als alkaloidhaltige Pflanze bekannt. BERNHARDT [3]) hat für die Früchte der Aethusa Cynapium ein flüssiges Alkaloid angegeben, dessen Existenz aber bisher noch nicht bestätigt worden ist.

Conium maculatum (wie es mit den anderen Arten oder Unterarten bezüglich des Alkaloidgehaltes steht, bleibt noch zu untersuchen) ist in allen grünen Teilen bis zum Juni sehr reich an Basen, weniger in den Wurzeln [LEPAGE [4])]; die Früchte enthalten nach FARR und WRIGHT [5]) 0,8 bis 1,3 Proz. Alkaloide, am meisten, wenn sie beginnen sich gelb zu färben. Die Alkaloide von Conium sind sämtlich Pyridinobasen, flüchtige Flüssigkeiten, denen nur im unreinen Zustande der eigentümliche (auch dem unreinen Acetamid) eigene Mäuseharngeruch der Schierlingspflanze zukommt. Das Coniin, die Hauptbase, wurde 1831 durch GEIGER [6]) zuerst isoliert; HOFMANN [7]) erkannte seine richtige Zusammensetzung $C_8H_{17}N$. Coniin ist eine racemische Substanz: die natürliche Base ist die rechtsdrehende Modifikation. HOFMANN hat die Konstitution des Coniins als Normal-propyl-hexahydropyridin oder Propylpiperidin erkannt:

$$NH \begin{cases} CH_2 - CH_2 \\ CH - CH_2 \end{cases} CH_2 \qquad \text{(am CH: } CH_2 - CH_2 - CH_3\text{)}$$

1) STOEDER, Just bot. Jahresber., 1894, Bd. I, p. 409. Bestimmung der Granatbasen: E. EWERS, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 49 (1899). — 2) A. W. GERRARD, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 174 (Ref.) (1884). — 3) W. BERNHARDT, Arch. Pharm., Bd. CCXIII, p. 117 (1880). — 4) LEPAGE, Journ. pharm. chim. (5), Tome XI, p. 10 (1885). — 5) E. H. FARR u. R. WRIGHT, Pharm. Journ. Tr., 1893—94, p. 188; Pharm. Journ., Bd. XVIII, p. 185 (1904). — 6) GEIGER, Magaz. Pharm. (1831), Bd. XXXV, p. 72, 259; GIESECKE, Arch. Pharm. (1), Bd. XX, p. 97 (1827); LIEBIG, Schweigg. Journ., Bd. LXVII, p. 201 (1833); BOUTRON-CHARLAND u. O. HENRY, Ann. chim. phys. (2), Tome LXI, p. 337 (1836). — 7) A. W. HOFMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 705 (1881); Bd. XV, p. 2313 (1882); Bd. XVI, p. 558 (1883); Bd. XVII, p. 825 (1884); Bd. XVIII, p. 5 u. 109 (1885).

Das Coniinchlorhydrat liefert nämlich beim Erhitzen mit Zinkstaub unter Abspaltung von $3\,H_2$ Conyrin $C_8H_{11}N$, eine Base, die bei ihrer Oxydation α-Pyridinkarbonsäure (Pikolinsäure) gibt. Aus dem synthetischen Propylpiperidin gelang es LADENBURG [1]) die natürliche rechtsdrehende Modifikation durch Herstellung der l- und d-Bitartrate zu gewinnen, womit zum erstenmal ein natürliches Alkaloid synthetisiert war.

Die Begleitalkaloide des Coniins sind: das von PLANTA und KEKULÉ [2]) endeckte Methylconiin, $C_8H_{19}N$, welches nach AHRENS [3]) als das 1-Methyl-l-coniin aufzufassen ist. WERTHEIM [4]) isolierte aus den Coniumblüten zuerst das Conydrin $C_8H_{17}NO$. Mit Phosphorsäureanhydrid gibt das Conydrin eine Base, welche HOFMANN als ein Gemenge zweier Tetrahydropropylpyridine oder „Coniceine" erkannte. Die Konstitution des Conhydrins war bis in die jüngste Zeit unsicher, doch hat die von WILLSTÄTTER [5]) aufgestellte Konstitutionsformel:

```
     CH2--CH2
NH            CH2
     CH --CH2
     |
     CH2·CHOH·CH3
```

die größte Wahrscheinlichkeit für sich. Eine den erwähnten Tetrahydropropylpyridinen isomere Base fand WOLFFENSTEIN [6]) auch nativ in den Coniumfrüchten auf. Sie erhielt die Benennung γ-Conicein $C_8H_{15}N$; dasselbe soll mitunter in sehr großer Menge im Rohconiin des Handels vorkommen. Sein Entdecker gibt ihm das Konstitutionsschema:

```
     CH2—CH2
NH            CH2
     C —— CH
     |
     CH2·CH2·CH3
```

MERCK [7]) entdeckte schließlich noch eine weitere, dem Conydrin wahrscheinlich stereoisomere Base in den Coniumfrüchten, welche den Namen Pseudoconydrin erhielt: $C_8H_{17}NO$; sie wurde von LADENBURG, ENGLER [8]) und Mitarbeitern näher untersucht. Dieses Alkaloid geht sehr leicht in Conydrin über. Conium maculatum soll nicht immer Alkaloide enthalten; nach ROCHLEDER ist das schottische Conium alkaloidfrei, was allerdings nicht in neuerer Zeit bestätigt wurde. In den Früchten sind nur die innersten Schichten der Schale alkaloidhaltig; Endosperm und Embryo sind alkaloidfrei [BARTH [9])]. In den übrigen Teilen der Pflanze scheint die Lokalisation der Alkaloide noch nicht eruiert worden zu sein. Zum mikrochemischen Nachweise der Coniumbasen empfahlen ROSOLL [10]) sowie BARTH Jodjodkali, Goldchlorid, Jod, Brom, Salzsäure in Dampfform.

1) A. LADENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 439 u. 2578 (1886); Farbenreaktionen von Coniin: D. VITALI, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 114. — 2) A. v. PLANTA u. A. KEKULÉ, Lieb. Ann., Bd. LXXXIX, p. 129 (1854). — 3) F. AHRENS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 1330 (1902). — 4) TH. WERTHEIM, Lieb. Ann., Bd. C, p. 328 (1856); Bd. CXXIII, p. 157 (1862); Bd. CXXX, p. 269 (1864). — 5) R. WILLSTÄTTER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 3166 (1901). Vgl. auch WOLFFENSTEIN u. PICTET, Pflanzenalkaloide, 2. Aufl. (1900), p. 134; K. LÖFFLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1879 (1904). — 6) R. WOLFFENSTEIN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 302 (1895); Bd. XXIX, p. 1956 (1896). — 7) MERCK, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 1671 (1891). — 8) LADENBURG u. G. ADAM, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 1671 (1891); C. ENGLER u. A. KRONSTEIN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 1779 (1894); ENGLER u. BAUER, ibid., p. 1775. — 9) H. BARTH, Bot. Centr., Bd. LXXV, p. 292 (1898). — 10) A. ROSOLL, Bot. Centr., Bd. LX, p. 174 (1894).

Die Physiologie der Coniumalkaloide hat eine Bearbeitung bisher noch nicht erfahren. BARTH gab an, daß bei angekeimten Früchten mikrochemisch eine Abnahme des Alkaloidgehaltes zu konstatieren ist, was aber jedenfalls einer kritischen Nachprüfung bedarf, da sich andere einschlägige Angaben als irrig herausgestellt haben. In biochemischer Hinsicht haben die Coniumbasen großes Interesse, da hier verschiedene Übergänge zwischen Piperidin- und Pyridinderivaten vorliegen und es nicht unmöglich ist, daß in der Pflanze die unvollständig hydrierten Basen über den Weg von Piperidinderivaten gebildet werden.

Erwähnt sei, daß das Coniin außerhalb der Umbelliferen mit Bestimmtheit von DE SANCTIS [1]) für Sambucus nigra angegeben wurde. Daß „Sarcobolus Spanoghei Miqu." Coniin enthält [BOSSCHA [2])], ist eine dubiöse Literaturangabe.

Von den Cornaceen soll Garrya Fremontii nach ROSS [3]) ein Alkaloid Garryin enthalten, desgleichen Garrya racemosa Ram. [4]); auch in Alangium Lamarckii ist von SCHUCHARDT [5]) ein Alkaloid gefunden worden. GRESHOFF [6]) führt von zwei weiteren javanischen Alangiumarten (hexapetalum Lam. und sundanum Miq.) Alkaloide an, ebenso von Marlea tomentosa Endl. und rotundifolia Hassk.

K. Die Reihen: Ericales, Primulales, Ebenales der Sympetalen.

Nur äußerst sporadisches Vorkommen von Alkaloiden. Eine für die Plumbagaceae lautende dubiöse Angabe bezieht sich auf das Baycurin, angeblich aus der Wurzel einer Staticeart stammend [DALPE [7]); von der Rinde der Achras Sapota L. beschrieb BERNOU [8]) ein Alkaloid Sapotin. Endlich fand HESSE [9]) in der Rinde von Symplocos racemosa Roxb. („Loturrinde") drei Basen: Loturin (0,24 Proz.), Colloturin (0,02 Proz.) und Loturidin (0,06 Proz.).

Von der Reihe Contortae sind es besonders die Gruppen der Loganiaceen, Apocynaceen und Asclepiadaceen, die in hervorragendem Maße Alkaloide bilden. Von den Oleaceen wurde die Rinde von Fraxinus americana als alkaloidführend angegeben [EDWARDS und POWER [10])]. BOORSMA [11]) fand ferner etwas Alkaloidgehalt in der Rinde von Olea glandulifera Wall., in den Blättern und Rinde von Ligustrum robustum Bl. aber nicht, wie andere Forscher angaben bei Nyctanthes arbortristis L. Etwas Alkaloid konnte auch in den Blättern von Jasminum glabriusculum Bl. und scandens Vahl nachgewiesen werden.

Von den Loganiaceenalkaloiden sind die Strychnosbasen wahrscheinlich Chinolinderivate und finden als solche im nächsten Paragraphen ihre Würdigung.

L. Alkaloide der Apocynaceen.

Außerordentlich zahlreiche Vertreter dieser Familie zeichnen sich durch ihren Gehalt an Alkaloiden aus; doch ist über diese Stoffwechsel-

1) G. DE SANCTIS, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 435. — 2) J. BOSSCHA, Just bot. Jahresber., 1878, Bd. I, p. 244. Das Genus „Sarcobolus" wird weder von DURAND noch von ENGLER angeführt. — 3) D. W. ROSS, Amer. journ. pharm., Vol. XLIX, p. 585 (1877). — 4) ARMENDARIZ, Chem. Centr., 1898, Bd. I, p. 948. — 5) B. SCHUCHARDT, Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 399. — 6) S. Anm. 7, p. 284. 7) DALPE, Pharm. Journ. Tr., 1884, p. 86. — 8) BERNOU, Journ. pharm. chim. (5), Tome VIII, p. 306 (1883). — 9) O. HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1542 (1878). — 10) POWER, Amer. journ. pharm. (1882), Vol. LIV, p. 99; EDWARDS, ibid., p. 282. — 11) S. Anm. 4, p. 282.

produkte noch sehr wenig bekannt, in chemischer wie in physiologischer Hinsicht. Wahrscheinlich pflegen diese Substanzen, wie bei den Asclepiadaceen im Milchsaft vorzukommen; doch liegen genauere Untersuchungen, die in den Tropen leicht anzustellen wären, bisher in Hinblick auf die Apocynaceen nicht vor. Es kann sich nur um eine Aufzählung der bislang angegebenen Basen mit Literaturangaben handeln, wenn ein Überblick über die bisherigen Kenntnisse von den Apocynaceenalkaloiden gegeben werden soll.

Aus dem Holze von Carissaarten (Acocanthera, Arduina) isolierte ARNAUD[1]) das toxische Ouabain, welches später auch im Samen von Strophantus glabra konstatiert wurde. Holarrhena africana und antidysenterica liefern in ihren Samen das sauerstofffreie Alkaloid Conessin oder Wrightin [STENHOUSE, WARNECKE, POLSTORFF[2])]: $C_{24}H_{40}N_2$, eine feste Substanz im Gegensatz zu den sonst flüssigen sauerstofffreien Pflanzenbasen. Von den Arten der Gattung Alstonia enthält A. scholaris (L.) R. Br. („Ditarinde" des Handels) in der Rinde nach den Arbeiten von SCHARLÉE, HESSE, HARNACK[3]) drei Alkaloide: Ditamin $C_{16}H_{19}NO_2$; Echitamin $C_{22}H_{28}N_2O_4$; Echitenin $C_{20}H_{27}NO_4$; in der Rinde von A. spectabilis fand HESSE[4]) außer Ditamin und Echitenin das eigentümliche Alkaloid Alstonamin. Die A. constricta F. v. M. führt in ihrer Rinde nach HESSES[5]) Untersuchungen Alstonin $C_{21}H_{20}N_2O_4$, Porphyrin $C_{21}H_{25}N_3O_2$ Alstonidin. Auch in den javanischen A. Stoedtii und (Blaberopus) sericea fand EIJKMAN Alkaloide. In der Rinde der argentinischen Aspidosperma Quebracho blanco Schl. kommt nach HESSE[6]) eine ganze Reihe von Basen vor, im ganzen 1,4 Proz. Gesamtalkaloide: das von FRAUDE[7]) entdeckte Aspidospermin $C_{22}H_{30}N_2O_2$, das Aspidospermatin $C_{22}H_{28}N_2O_2$; Aspidosamin $C_{22}H_{28}N_2O_2$; Quebrachin $C_{21}H_{26}N_2O_3$; Hypoquebrachin und Quebrachamin. Aspidospermin gibt strychninähnliche Reaktionen; FRAUDE entdeckte hieran die Alkaloidreaktion mit Überchlorsäure. Die angeblich von einer Aspidospermaart herrührende weiße Paytarinde enthält nach HESSE[8]) die Alkaloide Paytin $C_{21}H_{24}N_2O$ und Paytamin. Die „Pereirorinde" von Geissospermum laeve Baill. lieferte HESSE[9]) das Geissospermin $C_{19}H_{24}N_2O_2 + H_2O$ und Pereirin $C_{19}H_{24}NO_2$, wozu FREUND und FAUVET[10]) noch das Vellosin $C_{23}H_{28}N_2O_4$ fügten. Nach PECKOLT[11]) sind auch die Früchte und Blätter dieser brasiliani-

---

1) ARNAUD, Compt. rend., Tome CVI, p. 1011 (1888); Tome CVII, p. 1162 (1888). — 2) STENHOUSE, Jahresber. Chem., 1864, p. 456; H. WARNECKE, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 60 (1886); Arch. Pharm., Bd. CCXXVI, p. 248, 281 (1888); K. POLSTORFF, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 1682 (1886); ibid., p. 78; R. BLONDEL, Journ. pharm. chim. (5), Tome XVI, p. 391 (1887). — 3) J. JOBST u. O. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CLXXVIII, p. 49 (1875); E. HARNACK, Arch. exp. Pathol., Bd. VII, p. 126; Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 2004 (1878); ibid., Bd. XIII, p. 1648 (1880); HUSEMANN, Arch. Pharm., Bd. CCXII, p. 438 (1878); HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCIII, p. 144 (1880); Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 1841 (1880). — 4) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCIII, p. 170 (1880); Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1547 (1878). — 5) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCV, p. 360 (1880); Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 2234 (1878); OBERLIN u. SCHLAGDENHAUFFEN, Journ. pharm. chim. (4), Tome XXIX, p. 577 (1879). — 6) O. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCXI, p. 249 (1882), Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 2308 (1880). — 7) G. FRAUDE, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 2189 (1878); Bd. XII, p. 1560 (1879). — 8) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 2161 (1877); Lieb. Ann., Bd. CLIV, p. 287 (1870); Bd. CLXVI, p. 272 (1873); Bd. CCXI, p. 280 (1882). — 9) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 2162 (1877); Lieb. Ann., Bd. CCII, p. 141 (1880); ARATA, Just bot. Jahresber., 1892, Bd. II, p. 400. — 10) M. FREUND u. CH. FAUVET, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 1084 (1893); Lieb. Ann., Bd. CCLXXXII, p. 247 (1894); HESSE, ibid., Bd. CCLXXXIV, p. 195 (1895). — 11) TH. PECKOLT, Zeitschr. österr. Apoth.-Ver., 1896, p. 889.

schen Pflanze alkaloidhaltig. Aus der Rinde waren zu erhalten 2,72 Proz. Pereirin, 0,125 Proz. Geissospermin und Vellosin. Die nahe verwandte afrikanische Tabernanthe Iboga Baill. enthält in der Stammrinde und in den Blättern Alkaloide [HALLER und HECKEL, DYBOWSKI und LANDRIN, LAMBERT und HECKEL[1])]; dem kristallisierbaren Ibogin wird von HALLER und HECKEL die Formel $C_{26}H_{32}N_2O_2$, von DYBOWSKI die Formel $C_{52}H_{66}N_6O_2$ zugeschrieben; die Wurzelrinde soll am reichsten an Alkaloiden sein. Alkaloidhaltig sind nach EIJKMAN ferner: Tabernaemontana sphaerocarpa und Wallichiana Steud., Voacanga (Orchipeda) foetida (Bl.), Arten der Gattung Rauwolfia (Cyrtosiphonia spectabilis und madurensis, eine Ophioxylonart) liefern „Pseudobrucin"; Ochrosiaarten (O. Ackeringiae und Lactaria acuminata). Das Alkaloid von Kopsia flavida Bl. wurde von GRESHOFF und VAN DEN DRIESSEN MAREEUW[2]) bekannt gemacht. ARNAUD[3]) fand ein Alkaloid Tanghinin in Tanghinia venenifera Dup. Thou. von Madagaskar. Es ist endlich auch Nerium Oleander alkaloidhaltig; BETTELI[4]) unterschied ein Oleandrin und Pseudocurarin. Bei Vinca rosea L. und pusilla wiesen GRESHOFF und BOORSMA[5]) ein Alkaloid nach. Auch die Rinde von Kickxia arborea Bl. enthält eine geringe Menge von Alkaloiden nach BOORSMA.

M. Asclepiadaceae.

Von Asclepiadaceen sind nur wenige alkaloidführende Pflanzen bekannt. Die südamerikanische Morrenia brachystephana Griseb. enthält nach ARATA und GELZER[6]) im Rhizom ein Alkaloid, Morrenin, und HOOPER[7]) gab von der Wurzel der Tylophora asthmatica das Tylophorin an. Nach GRESHOFF[8]) ist auch T. lutescens, sowie Marsdenia tinctoria R. Br. alkaloidhaltig.

N. Tubiflorae: Boragaceen und Verbenaceen.

Die Samen mehrerer europäischer Boragaceen sind als alkaloidhaltig erwiesen. Zuerst fand BATTANDIER[9]) bei Heliotropium europaeum (und peruvianum), daß die Samen Alkaloide enthalten; SCHLAGDENHAUFFEN und REEB[10]), später GREIMER[11]) konstatierten dasselbe Alkaloid aus Cynoglossum officinale und Echium vulgare, welches als Cynoglossin benannt wurde, während eine chemisch sehr ähnliche, doch andere physiologische Wirkungen erzeugende Base aus Symphytum officinale Symphytocynoglossin ist. In allen diesen Boragaceen soll noch ein glykosidisches Alkaloid vorkommen, das Consolidin, welches mit Säuren gekocht Zucker und das toxische Consolicin liefert.

1) A. HALLER u. E. HECKEL, Compt. rend., Tome CXXXIII, p. 850 (1901); LAMBERT u. HECKEL, ibid., p. 1236; J. DYBOWSKI u. E. LANDRIN, ibid., p. 748. — 2) GRESHOFF, Verslag s'Lands plantentuin, 1890, p. 60; W. VAN DEN DRIESSEN-MAREEUW, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 451. — 3) ARNAUD, Compt. rend., Tome CVIII, p. 1255. — 4) C. BETTELI, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1197 (1875). — 5) S. Anm. 4, p. 282. — 6) ARATA u. GELZER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 1849 (1891). — 7) D. HOOPER, Pharm. Journ. Tr. (3), No. 1073, p. 617. — 8) S. Anm. 7, p. 284. — 9) BATTANDIER, Just bot. Jahresber., 1876, Bd. II, p. 859. — 10) SCHLAGDENHAUFFEN u. REEB, Pharmac. Post, 1892, p. 1. — 11) K. GREIMER, Arch. exp. Pathol., Bd. XLI, p. 287 (1898); Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 505 (1900). Vgl. auch VOURNAZOS, Just bot. Jahresber., 1901, Bd. II, p. 111.

In den Blättern von Lantana brasiliensis soll nach NEGRETE und BUIZA[1]) ein Alkaloid Lantanin vorkommen. Bezüglich des Samens von Vitex Agnus castus L. ist der Alkaloidgehalt noch zweifelhaft[2]).

Von Labiaten ist bisher kein Alkaloid bekannt.

O. Alkaloide der Solanaceen.

Wegen ihrer Mannigfaltigkeit und der wichtigen praktischen Anwendungen und des reichlichen Vorkommens in den Solanaceen haben die Alkaloide dieser Pflanzen eine besonders eifrige Bearbeitung gefunden, so daß sie in mancher Hinsicht zu den bestgekannten Pflanzenbasen gehören. Alle diese Alkaloide lassen ihre Konstitution als Verknüpfung des Pyridinringes mit dem 5-gliedrigen Pyrrolidinring auffassen, worin sich interessante Übergänge ergaben.

I. Die Nicotiana-Alkaloide.

Für die Gattung Nicotiana ist das Vorkommen des sauerstofffreien flüchtigen Alkaloides Nikotin $C_{10}H_{14}N_2$ charakteristisch, dem sich einige erst in neuester Zeit aufgefundene sehr ähnliche Begleitbasen anschließen. Nikotin ist in den meisten Arten der Gattung (besonders N. Tabacum L., macrophylla Spreng., rustica L., glutinosa L.) nachgewiesen; außerhalb der Gattung Nicotiana kommt das Alkaloid nicht vor, indem alle anders lautenden Angaben widerlegt worden sind[3]). Die Feststellung des Nikotins als flüchtige Substanz bot manche Schwierigkeiten; VAUQUELIN[4]) entdeckte die Flüchtigkeit des wirksamen Prinzips der Tabakblätter; rein dargestellt und benannt wurde die Base 1828 durch POSSELT und REIMANN[5]); BARRAL[6]) stellte die richtige Formel für das Alkaloid auf. Nikotin läßt sich unschwer aus der Pflanze gewinnen, wenn man das zerquetschte Material mit angesäuertem Wasser auszieht, das Extrakt einengt, Kalk zusetzt und das Nikotin abdestilliert. Um die Bestimmungsmethode hat sich SCHLOESING[7]) große Verdienste erworben, und in neuerer Zeit wurden wegen der praktischen Wichtigkeit einer guten Nikotinbestimmungsmethode zahlreiche Vorschläge gemacht[8]).

Nikotin ist eine farblose Flüssigkeit vom Charakter einer ziemlich starken Base, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, bräunt sich

1) BUIZA, Arch. Pharm., 1886, p. 984. — 2) Vgl. A. SCHNEEGANS, Journ. d. Pharm. f. Elsaß-Lothringen, 1897, No. 2. — 3) Bezüglich Cannabis wurde das Vorkommen von Nikotin widerlegt durch SIEBOLD und BRADBURY, Pharm. Journ. Tr., Vol. XII, p. 326 (1881). JOHANSON, Just Jahresber., 1878, Bd. I, p. 247, vermutete sogar in Caltha palustris Nikotin! — 4) VAUQUELIN, Annal. chim., Tome LXXI, p. 139 (1809). — 5) POSSELT u. REIMANN, Geigers Magaz. Pharm., Bd. XXIV, p. 138 (1828). Ferner HERMBSTÄDT, Schweigg. Journ., Bd. XXXI, p. 442 (1821); DAVY, Journ. prakt. Chem., Bd. VII, p. 91 (1836); O. HENRY u. BOUTRON CHARLAND, ibid., Bd. X, p. 208 (1837); GAIL, Lieb. Annal., Bd. XVIII, p. 66 (1836); BARRAL, Compt. rend., Tome XIV, p. 224 (1842); ORTIGOSA, Lieb. Annal., Bd. XLI, p. 114 (1842); BARRAL, Annal. chim. phys. (3), Tome VII, p. 151 (1843). — 6) BARRAL, Ann. chim. phys. (3), Tome XX, p. 345 (1847); MELSENS, Lieb. Ann., Bd. XLIX, p. 353 (1844) hatte die halbsogroße Formel angenommen. — 7) TH. SCHLOESING, Ann. chim. phys. (3), Tome XIX, p. 230 (1847). — 8) Vgl. KISSLING, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXII, p. 199 (1882), ibid., Bd. XXI, p. 64; Bd. XXXIV, p. 731 (1896); POPOVICI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIII, p. 445 (1889); PEZZOLATA, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, ref. p. 222 (1891); HEUT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 658 (1893); C. KELLER, Ber. pharm. Ges., Bd. VIII, p. 145 (1898); HEFELMANN, Pharm. Centralhalle, Bd. XXXIX, p. 523 (1898); J. TOTH, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 973; Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel, Bd. VII, p. 151 (1904).

an der Luft unter Annahme des bekannten tabakartigen Geruches. Das natürliche Nikotin ist linksdrehend. Die rechtsdrehende Modifikation der Substanz wurde erst durch die Synthese des inaktiven Nikotins durch PICTET zugänglich. Durch Erhitzen des natürlichen Nikotins erhielten PICTET und ROTSCHY[1]) inaktives Alkaloid. Die Salze des nativen l-Nikotins sind rechtsdrehend. Bringt man ätherische Nikotinlösung mit ätherischer Jodlösung zusammen, so scheidet sich ein braunrotes, später kristallinisch werdendes Harz aus, und aus der darüber stehenden Lösung schießen mit der Zeit lange rubinrote Nadeln („ROUSSINsche Kristalle") an[2]). Durch Oxydation liefert Nikotin die lange bekannte Nikotinsäure, welche LAIBLIN[3]) als Pyridinkarbonsäure erkannte. Da die Nikotinsäure die β-Karbonsäure des Pyridins ist:

```
    CH—C·COOH
N<             >CH,
    CH ==== CH
```

so muß das Nikotin eine β-ständige Seitenkette am Pyridinring besitzen:

```
    CH — C          C5H10N
N<          >CH            .
    CH = C
```

Die Natur dieser Seitenkette ergab sich aus den Tatsachen, daß beide N-Atome des Nikotins tertiären Charakter haben[4]), daß es eine an N gebundene Methylgruppe enthält[5]), und daß endlich der Pyrolidinring im Nikotin anzunehmen ist [PINNER[6])]. Das von PINNER aufgestellte Nikotinkonstitutionsschema:

```
     CH        H2C — CH2
                 |    |
HC   C- ——————— CH   CH2
||   |               /
HC   CH           N·CH3
  \ /
   N
```

wurde durch die Forschungen von PICTET[7]), dem es in neuester Zeit auch gelang, das Nikotin synthetisch darzustellen, sicher bewiesen.

PICTET und ROTSCHY[8]) haben auch zuerst die in geringer Menge in den Tabakblättern neben Nikotin vorkommenden Begleitalkaloide festgestellt. Dieselben sind das flüssige Nikotein $C_{10}H_{12}N_2$, welches die Konstitution:

---

1) PICTET u. A. ROTSCHY, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2353 (1900). — 2) Über Jodide des Nikotins: KIPPENBERGER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XLII, p. 232 (1903). Nikotinreaktionen: FRESENIUS, Qualitat. Analyse, p. 562; MELZER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXXVII, p. 345 (1898); SCHINDELMAIER, Pharm. Centralhalle, Bd. XL, p. 703 (1899). — 3) R. LAIBLIN, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 2136 (1877); Lieb. Ann., Bd. CXCVI, p. 129 (1879); HUBER, Lieb. Ann., Bd. CXLI, p. 271 (1867). — 4) PICTET u. GENEQUAND, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 2117 (1897). — 5) BLAU, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 326; Bd. XXVI, p. 628, 1029; Bd. XXVII, p. 2535 (1894); HERZIG u. MEYER, ibid., Bd. XXVII, p. 319. — 6) A. PINNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 2807; Bd. XXVI, p. 292, 765 (1893); Bd. XXVII, p. 1056, 2861; Bd. XXVIII, p. 456 (1895); Arch. Pharm., Bd. CCXXXIII, p. 572 (1895). — 7) PICTET u. GENEQUAND, ibid., Bd. XXX, p. 2177; PICTET, Naturwiss. Rundsch., 1903, p. 567; A. PICTET u. A. ROTSCHY, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1225 (1904); PICTET, Compt. rend., Tome CXXXVII, p. 860 (1904). — 8) A. PICTET u. ROTSCHY, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 696 (1901).

HC CH
|
CH CH₂
N·CH₃
N

besitzt, das flüssige Nikotimin $C_{10}H_{14}N_2$ und das feste krystallinische Nikotellin $C_{10}H_8N_2$ von noch nicht sichergestellter Konstitution. 10 kg konzentrierter Tabaklauge lieferten 1000 g Nikotin, 20 g Nikotein, 5 g Nikotinin und 1 g Nikotellin. Daraus läßt sich noch kein Rückschluß auf das Mengenverhältnis der Alkaloide in den Tabakblättern ziehen. Der Gesamtalkaloidgehalt der Nicotianablätter beträgt meist $^1/_2$—1 Proz. der Trockensubstanz, kann aber bis auf mehrere Prozente ansteigen. Pfeifentabake enthalten nach SINNHOLD [1]) 0,518—0,854 Proz., Cigarettentabake 0,801—2,887 Proz., Cigarren 0,972—2,957 Proz. Alkaloid.

Das „Nikotianin", welches in der früheren Literatur eine gewisse Rolle spielte, ist nur ein Gemenge verschiedener Stoffe sehr komplizierter Natur, und kein selbständiges Alkaloid [2]).

Der Samen der Nicotianaarten ist nach den neueren Versuchen von DE TONI, STARKE, ABO [3]) frei von Nikotin und es tritt das Alkaloid erst mit der weiteren Entwicklung der Pflanze in allen grünen Teilen auf. ABO hat jedoch angegeben, das im Tabaksamen ein Gluko-Alkaloid von den Eigenschaften des Solanins vorkomme; die Angelegenheit bleibt aber noch weiter zu untersuchen, da STARKE keinen Solaninartigen Stoff im Nicotianasamen finden konnte. Nach DE TONI findet sich das Nikotin bei älteren Pflanzen auch in der Wurzel, besonders in den subepidermalen Lagen der Rinde. Im Stamm führen die Epidermiszellen, die Basalzellen der Drüsenhaare Nikotin, und das Alkaloid ist sowohl in Blattstiel, als Spreite, als in den Blütenteilen vorhanden.

II. Basen der Atropingruppe.

In allen anderen Solanaceen finden sich, gewöhnlich nebeneinander vorkommend oder sich in verschiedenen Teilen der Pflanze vertretend, eine Reihe von Alkaloiden, als deren Typus das Atropin gelten kann. Es sind dies das Atropin $C_{17}H_{23}NO_3$ mit den Isomeren: Hyoscyamin Pseudohyoscyamin und Hyoscin; das Atropamin $C_{17}H_{21}NO_2$ mit seinem Isomeren, dem Belladonnin; das Scopolamin $C_{17}H_{21}NO_4$. Hievon sind die verbreitetsten Basen das Atropin, Hyoscyamin und Scopolamin. Die Kenntnis dieser Alkaloide ist aber noch lange nicht abgeschlossen, und gerade die Forschungen der letzten Jahre über den Zusammenhang der Basen der Atropingruppe, um dessen Eruierung sich LADENBURG, WILLSTÄTTER, E. SCHMIDT, GADAMER und HESSE die größten Verdienste erworben haben, berechtigen zu der Ansicht, daß vielleicht noch andere nahe verwandte Alkaloide anzunehmen sind, und lassen vermuten, daß in der Pflanze Übergänge eines Alkaloides in andere Basen vorkommen, so daß die bisherigen Analysen noch nicht das richtige Bild von den nativen Alkaloiden geliefert haben.

1) H. SINNHOLD, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, p. 522 (1898). — 2) VAUQUELIN, Annal. de chim., Tome LXXII, p. 53 (1809). — 3) DE TONI, Just bot. Jahresber., 1893, Bd. I, p. 323; J. STARKE, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 812 und Rec. trav. Instit. bot. Bruxelles, Tome V, p. 295 (1902); G. ABO, Botan. Literaturblatt, 1903, p. 186, 313.

In historischer Hinsicht sind als die ältesten Untersuchungen über Atropinbasen namhaft zu machen die Analyse der Belladonna durch VAUQUELIN [1]) (1809), die Arbeiten von BRANDES [2]) und RUNGE [3]) über Atropa, Datura und Hyoscyamus; doch erst GEIGER, HESSE [4]) und MEIN [5]) gewannen reine Atropinpräparate aus Atropa und Datura. Das Daturin der erstgenannten Forscher wurde von PLANTA [6]) als Atropin erkannt. LIEBIG [7]) fand die richtige Formel des Atropins auf. Die Atropinbasen sind sämtlich Ester einer stickstoffhaltigen Base mit einer stickstofffreien aromatischen Säure, was 1863 für das Atropin von KRAUT und LOSSEN [8]) zuerst gezeigt wurde. Atropin gibt bei der Hydrolyse die Base Tropin: $C_8H_{15}NO$ und Tropasäure $C_9H_{10}O_3$ nach der Gleichung $C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_8H_{15}NO$. LADENBURG [9]) hat zuerst den umgekehrten Vorgang der Synthese des Atropin aus seinen Spaltungsstoffen 1879 ausgeführt. Nach LADENBURGS Vorgang bezeichnet man die Ester des Tropins als Tropeine. Die übrigen Atropinbasen werden in ganz ähnlicher Weise hydrolysiert. Das Hyoscyamin zerfällt wie Atropin in Tropin und Tropasäure [LADENBURG [10])]; Atropamin und Belladonnin liefern neben Tropin die Atropasäure $C_9H_8O_2$, die man auch aus Tropasäure bei Behandlung mit $Ba(OH)_2$ erhält; das Skopolamin liefert wohl Tropasäure, aber nicht Tropin, sondern die Base Skopolamin $C_8H_{13}NO_2$ nach der Gleichung: $C_{17}H_{21}NO_4 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_8H_{13}NO_2$. Für die anderen Basen ist der Verseifungsvorgang noch unbekannt. Das von HESSE [11]) aus der Wurzel von Scopolia atropoides angegebene Atroscin liefert nach GADAMER [12]) ebenfalls Skopolin und Tropasäure.

Die Konstitution der Tropasäure wurde durch KRAUT [13]) schon vor längerer Zeit aufgeklärt; bei der Oxydation der wasserärmeren Atropasäure entsteht Benzoesäure, während bei der Behandlung mit Natriumamalgam die der Phenylpropionsäure isomere Hydratropasäure $C_9H_{10}O_2$ gebildet wird. Tropasäure selbst ist

$$\begin{matrix} C_6H_5 & & H \\ & \rangle C \langle & \\ CH_2OH & & COOH \end{matrix}$$

somit als eine ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthaltende Substanz optisch aktiv. Die beiden optisch aktiven Modifikationen der Tropasäure, welche LADENBURG und HUNDT [14]) zuerst schieden, kommen in den natürlichen Alkaloiden ebenso vor wie die racemische Säure. Nach GADAMER ist das Hyoscyamin vom Atropin dadurch verschieden, daß Hyoscyamin der l-Tropasäure i-Tropinester, das Atropin aber der r-Tropasäure i-Tropinester ist, und in ganz analogem Verhältnisse stehen die Skopolinester: das Skopolamin und Atroscin zueinander, von denen ersteres der Ester der l-Tropasäure,

1) S. Anm. 2, p. 304. — 2) R. BRANDES, Schweigg. Journ., Bd. XXVI, p. 98 (1819); Bd. XXVIII, p. 9, 91 (1820); Bd. LXVII, p. 201 (1833). — 3) F. RUNGE, Annal. chim. phys. (2), Tome XXVII (1824); Schweigg. Journ., Bd. XLIII, p. 483 (1825). — 4) GEIGER u. HESSE, Lieb. Ann., Bd. VII, p. 269 (1833); Bd. V, p. 43 (1833); Bd. VI, p. 44 (1833). — 5) MEIN, Lieb. Ann., Bd. VI, p. 67 (1833). — 6) PLANTA, Lieb. Ann., Bd. LXXIV, p. 246, 252. — 7) LIEBIG, Lieb. Ann., Bd. VI, p. 66 (1833). — 8) KRAUT u. LOSSEN, Lieb. Ann., Bd. CXXVIII, p. 273 (1863); Bd. CXXXIII, p. 87 (1865); Bd. CXLVIII, p. 236 (1868). — 9) LADENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 941 (1879). — 10) LADENBURG, Lieb. Ann., Bd. CCVI, p. 282 (1881); Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 109, 254, 607 (1880); Bd. XXI, p. 3065 (1888). — 11) O. HESSE, Apoth.-Ztg., 1896, p. 312. — 12) GADAMER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 294 (1901). — 13) KRAUT, l. c.; PFEIFFER, Lieb. Ann., Bd. CXXVIII, p. 273 (1863); LUDWIG, Arch. Pharm., Bd. CVII, p. 129; Bd. CXXVII, p. 102. Synthese der Tropasäure: LADENBURG u. RÜGHEIMER, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 2041 (1880). — 14) LADENBURG u. HUNDT, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 2590 (1889).

letzteres der Ester der r-Tropasäure ist. Daraus folgt, daß die durch verschiedene Mittel wie alkoholisches Kali, Schmelzen, sehr leicht zu bewerkstelligende Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin nur auf einer Veränderung der Tropasäure beruht, indem die l-Tropasäure in die inaktive Form übergeführt: racemisiert wird. Wir müssen daher auch daran denken, daß bei der Präparation von Pflanzenmaterial vorhandenes Hyoscyamin sehr leicht in Atropin übergehen kann, und für viele Fälle ist es überhaupt zweifelhaft, ob das gefundene Atropin in der Pflanze wirklich präformiert war. Der umgekehrte Vorgang, die Überführung des Atropins in Hyoscyamin ist erst in neuester Zeit auf Grund der Arbeiten von GADAMER geglückt [AMENOMIYA[1])]: man muß das Atropin verseifen, die entstehende r-Tropasäure in ihre optisch aktiven Komponenten trennen und die d- und l-Tropasäure mit Tropin kuppeln; so erhält man das aus dem Pflanzenorganismus noch nicht isolierte d-Hyoscyamin und das synthetische l-Hyoscyamin, welches mit dem nativen Alkaloid übereinstimmt. Die Kuppelung der optisch aktiven Tropasäuren mit Skopolin ist bisher noch nicht gelungen.

Das Atropamin, welches HESSE[2]) zuerst aus der Atropawurzel gewann, sowie das isomere Belladonnin [entdeckt 1858 durch HÜBSCHMANN[3]) in den Blättern der Tollkirsche] sind beide, wie erwähnt, isomere Ester des Tropin mit Atropasäure, welche bei der Verseifung zerfallen nach der Gleichung:

$$C_{17}H_{21}NO_2 + H_2O = C_8H_{15}NO + C_6H_5 \cdot C\begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown COOH \end{matrix} \quad \text{(Atropasäure).}$$

Die Atropasäure $\begin{matrix} C_6H_5 \diagdown \\ COOH \diagup \end{matrix} C:CH_2$ enthält kein asymmetrisches Kohlenstoffatom und es ist die Verschiedenheit dieser Basen noch nicht erklärt. Übrigens ist das Belladonnin keineswegs als ein sichergestelltes Alkaloid anzusehen; das Atropamin ist identisch mit dem optisch inaktiven Apoatropin, welches man durch Wasserabspaltung aus natürlichem Atropin erhält[4]).

Das Tropin, der basische Paarling des Hyoscyamins, Atropins, und der letztgenannten Alkaloide, ist durch eine Reihe hervorragender chemischer Arbeiten von LADENBURG[5]) und WILLSTÄTTER[6]) vollständig aufgeklärt worden, und auch mehrfach synthetisch dargestellt, so daß also die Tropeinalkaloide zu den vollständig synthetisch aufzubauenden Pflanzenstoffen zählen. Das Tropin ist ein sekundärer Alkohol: es liefert durch

---

1) T. AMENOMIYA, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 498 (1902); SCHLOTTERBECK, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 1137. Daß die physiologischen Wirkungen des d- und l-Hyoscyamin sehr verschiedene sind, und demnach der Tierorganismus auf beide optischen Antipoden spezifisch reagiert, zeigte A. R. CUSHNY, Journ. of Physiol., Vol. XXX, p. 176 (1903). — 2) HESSE, Arch. Pharm., Bd. CCLXI, p. 87 (1891). — 3) HÜBSCHMANN, Jahresber. Chem., 1858, p. 376; KRAUT, Lieb. Ann., Bd. CXLVIII, p. 236 (1868). — 4) PESCI, Gazz. chim. ital., Vol. XII, p. 285, 329 (1882); HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXVII, p. 290. — 5) LADENBURG, Lieb. Ann., Bd. CCXVII, p. 74 (1883); ibid., p. 144; Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 944 (1879); Bd. XIII, p. 1081 (1880); Bd. XIV, p. 227, 342, 2126, 2403 (1881); Bd. XV, p. 1028, 1140 (1882); Bd. XXIX, p. 421 (1896). — 6) WILLSTÄTTER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 3271 (1895); Bd. XXIX, p. 393, 936 (1896); Bd. XXX, p. 731, 2679; Bd. XXXI, p. 1535, 2498; Bd. XXXIII, p. 1170 (1900); Bd. XXXIV, p. 129, 1457, 3163; Lieb. Ann., Bd. CCCXVII, p. 204, 267, 307 (1901); Bd. CCCXXVI (1903).

Wasserentziehung das sauerstofffreie Tropidin: $C_8H_{15}NO = H_2O + C_8H_{13}N$, und geht bei der Oxydation in das ketonartige Tropinon über:

$$C_8H_{14}N \cdot OH + O = C_8H_{13}NO + H_2O$$

[CIAMICIAN und SILBER[1]]. Mit Brom liefert Tropidin bei 165° Dibrompyridin, und andererseits kann man durch die Bildung von n-Methylsuccinimid durch die Einwirkung von konzentriertem Chromsäuregemisch den Pyrrolidinring in dem Oxydationsprodukte des Tropins, der Tropinsäure $C_8H_{13}NO_4$ nachweisen [WILLSTÄTTER[2]], n-Methylsuccinimid:

$$CH_3 \cdot N \begin{array}{l} \diagup CO - CH_2 \\ \qquad\quad\;\; | \\ \diagdown CO - CH_2 \end{array}$$

Die Tropinsäure ließ sich ferner bis zur n-Pimelinsäure

$$COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 : CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

aufspalten. Deswegen wird das Tropin als ein 7 Kohlenstoffatome zählender Doppelring aus Pyridin und Pyrrolidin betrachtet von der Konstitution:

und es ist das Tropidin: das Tropinon:

$$\begin{array}{lll} CH_2 - CH - CH_2 & CH_2 - CH - CH_2 & CH_2 - CH - CH_2 \\ | \qquad\;\; | \qquad\; | & | \qquad\;\; | \qquad\; | & | \qquad\;\; | \qquad\; | \\ | \quad N \cdot CH_3 \; CHOH & | \quad N \cdot CH_3 \; CH & | \quad N \cdot CH_3 \; CO \\ | \qquad\;\; | \qquad\; | & | \qquad\;\; | \qquad\; \| & | \qquad\;\; | \qquad\; | \\ CH_2 - CH - CH_2 & CH_2 - CH - CH & CH_2 - CH - CH_2 \end{array}$$

für Atropin und Hyoscyamin ergibt sich als Strukturformel:

$$\begin{array}{ll} CH_2 - CH - CH_2 & \qquad C_6H_5 \\ | \qquad\;\; | \qquad\; | & \qquad\;\; | \\ | \quad N \cdot CH_3 \; CH \cdot O \cdot CO & - \; CH \\ | \qquad\;\; | \qquad\; | & \qquad\;\; | \\ CH_2 - CH - CH_2 & \qquad CH_2OH \end{array}$$

für Atropamin (Apoatropin) und Belladonnin die Konstitution:

$$\begin{array}{ll} CH_2 - CH - CH_2 & \qquad C_6H_5 \\ | \qquad\;\; | \qquad\; | & \qquad\;\; | \\ | \quad N \cdot CH_3 \; CH \cdot O \cdot CO & - \; C \\ | \qquad\;\; | \qquad\; | & \qquad\;\; \| \\ CH_2 - CH - CH_2 & \qquad CH_2 \end{array}$$

Vom Suberon:

$$\begin{array}{l} CH_2 - CO - CH_2 \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \\ \qquad\qquad\quad CH_2 \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \\ CH_2 - CH_2 - CH_2 \end{array}$$

ausgehend, ist WILLSTÄTTER die erste vollständige Synthese des Tropinringsystems geglückt.

Das Skopolin, welches als basischer Esterpaarling im Skopolamin und Atroscin sichergestellt ist, ist seiner Konstitution nach noch nicht völlig aufgeklärt; da es die CO- und OH-Gruppe enthält, so gaben ihm SCHMIDT und LUBOLDT[3]) die Konstitution:

---

1) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 490 (1896). — 2) WILLSTÄTTER, Ber. pharm. Ges., Bd. XIII, p. 50 (1903). — 3) E. SCHMIDT u. LUBOLDT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, p. 11, 33; SCHMIDT, ibid., p. 47 (1898).

```
CH2 — CH — CO
|      |     |
|    N·CH3 CHOH
|      |     |
CH2 — CH — CH2
```

wobei die CO-Gruppe auch auf der anderen Seite der Alkoholgruppe situiert sein könnte.

Eine Reihe von Solanaceenbasen harrt aber noch der Aufklärung, so vor allem das von LADENBURG[1]) aus Hyoscyamussamen dargestellte Hyoscin, welches von manchen Autoren mit Unrecht mit Skopolamin identifiziert wurde. LADENBURG und ROTH[2]) hatten angegeben, daß Hyoscin bei der Hydrolyse in Tropasäure und Pseudotropin zerfällt. Das vom Tropacocain bekannte Pseudotropin ist aber seither als Spaltungsprodukt von Solanaceenbasen nicht mehr gefunden worden. Das von HESSE angegebene Atroscin wird von GADAMER[3]) aufgefaßt als eine Verbindung von i-Skopolamin (= r-Tropasäure i-Skopolinester) $C_{17}H_{21}NO_4$ mit zwei Molekülen Wasser, welche unter Abspaltung von $1\,H_2O$ leicht in das gewöhnliche i-Skopolamin übergeht, während HESSE[4]) die Identität von SCHMIDTS i-Skopolamin mit Atroscin behauptete. HESSES Atroscinspaltungsprodukt Oscin, welches neben Tropasäure entsteht, ist Skopolin. Ein Alkaloid Pseudohyoscyamin wurde von Duboisia myoporoides [MERCK[5])] und von der Mandragorawurzel [HESSE[6])] angegeben; dasselbe soll dem Atropin isomer sein, und bei der Hydrolyse eine dem Tropin und Pseudotropin isomere Base neben Tropasäure liefern. Ein Alkaloid Mandragorin wurde von der Mandragorawurzel wiederholt angegeben [AHRENS, HESSE[7])], während andere Autoren [THOMS und WENTZEL[8])] in Mandragora nur Hyoscyamin und Skopolamin fanden. Nach HESSE ist Mandragorin der Formel $C_{15}H_{19}NO_2$ entsprechend und liefert bei der Spaltung Atropasäure und eine nicht näher bekannte Base. AHRENS gab eine dem Atropin isomere Zusammensetzung $C_{17}H_{23}NO_3$ an. Noch weniger ist bekannt von den Alkaloiden der Brunfelsia Hopeana Benth., von der zuletzt BRANDL[9]) ein Manacin $C_{22}H_{33}N_2O_{10}$ und ein Manacein $C_{15}H_{25}N_2O_9$ angab; vielleicht sind dieselben von den Tropeinen und Skopoleinen weit verschieden. Weiter nicht untersuchte Alkaloide sind ferner das Grandiflorin aus Solanum grandiflorum [FREIRE[10])], das Jurubebin aus Solanum paniculatum [GREENE[11])], das Anthocercin aus Anthocercis viscosa F. v. Muell. [MÜLLER[12])] und das Alkaloid von Fabiana imbricata [RUSBY[13])]. Eine Reihe älterer Alkaloidbenennungen kam in Wegfall durch die Feststellung, daß diese angeblichen besonderen Alkaloide nur Gemenge darstellen. Dies gilt vom „Daturin" der älteren

1) LADENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 254, 1549 (1880; Bd. XIV, p. 1870 (1881). — 2) LADENBURG u. ROTH, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 151 (1884). — 3) J. GADAMER, Journ. prakt. Chem., Bd. LXIV, p. 565 (1901); Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, p. 382 (1898). — 4) O. HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXIV, p. 353 (1901); Süddeutsche Apoth.-Ztg., Bd. XXXVIII, p. 191 (1898). — 5) E. MERCK, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 117 (1893). — 6) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXIV, p. 274 (1901). — 7) AHRENS, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 2159 (1889); HESSE, vgl. Anm. 6. — 8) M. WENTZEL, Apoth.-Ztg., 1900, p. 794; THOMS u. WENTZEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 2031 (1898); Bd. XXXIV, p. 1023 (1901). — 9) F. BRANDL, Zeitschr. Biolog., Bd. XXXI; p. 251 (1894); früher: LENARDSON, Just bot. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 181. — 10) FREIRE, Compt. rend., Tome CV, p. 1074 (1887). — 11) GREENE, Am. journ. pharm., Vol. XLIX, p. 506 (1877). — 12) F. v. MÜLLER, Zeitschr. allg. österr. Apoth.-Ver., 1879, p. 257. — 13) RUSBY, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. II, p. 347.

Autoren, welches SCHMIDT[1]) als ein Gemenge von Atropin und Hyoscyamin erkannte; ferner vom „Duboisin“ aus Duboisia myoporoides, dessen Identität mit Hyoscyamin LADENBURG[2]) erkannte; sodann vom „Rotoin“ aus Scopolia japonica, von dem SCHMIDT und HENSCHKE[3]) nachwiesen, daß es aus Atropin, Hyoscyamin und Skopolamin besteht.

Von den Bestimmungsmethoden für den Gesamtalkaloidgehalt bei Atropa, Datura, Hyoscyamus und anderen Solanaceen eignet sich besonders das modifizierte Verfahren von KELLER, wie es SCHMIDT[4]) angegeben hat. Das feingepulverte im Exsiccator zur Gewichtskonstanz getrocknete Material (10 g) wird in einer dünnhalsigen Flasche mit Äther (90 g) + Chloroform (30 g) und 10 ccm NaOH (10 Proz.) geschüttelt durch zwei Stunden und dann stehen gelassen. Man fügt 10 ccm Wasser hinzu, läßt 1 Stunde stehen, filtriert 50 ccm der Lösung ab, destilliert hiervon die Hälfte ab bis zur Entfernung des Ammoniaks. Der Rückstand wird mit etwa 100 ccm Äther in einem Scheidetrichter gewaschen, sodann 10—20 ccm 0,01 Normal-HCl oder H_2SO_4 zugefügt und durchgeschüttelt. Nach Trennung der Schichten wird die wässerige Lösung in eine 250 ccm-Flasche abgelassen, die durch wiederholtes Ausschütteln des Äther-Chloroformgemisches mit Wasser erhaltene wässerige Lösung hinzugefügt und die 150—200 ccm betragende Flüssigkeitsmenge mit 0,01 Normalkalilauge titriert. Als Indikator dient Jodeosin (5 Tropfen einer 0,2-proz. alkoholischen Lösung) und eine 1 cm hohe Ätherschicht. Zweckmäßig wird Lauge bis zur blaßroten Färbung der Lösung kubikcentimeterweise zugefügt, sodann durch 1 ccm Säure die Flüssigkeit wieder sauer gemacht und nun tropfenweise mit Kalilauge austitriert.

Auf Atropin oder Hyoscyamin berechnet, entspricht 1 ccm verbrauchte 0,01 Normal-HCl 0,00289 g Alkaloid. Eine gesonderte genaue Bestimmung der einzelnen Alkaloide ist derzeit noch nicht durchführbar, und eine Trennung von Atropin und l-Hyoscyamin ist bisher nicht gelungen. Der Nachweis des Hyoscyamins geschieht am besten, wenn Skopolamin gleichzeitig nicht anwesend ist, mittelst Polarisationsapparat.

Die Untersuchungen über Vorkommen und Verteilung der Solanaceenalkaloide in der Pflanze haben großenteils noch nicht auf die leichte Überführbarkeit des Hyoscyamin in Atropin Rücksicht genommen, und geben wohl vielfach nicht das richtige Bild von der natürlichen Zusammensetzung des Alkaloidgemisches in den einzelnen Organen. Darauf ist bei der Bewertung vieler älterer Daten Rücksicht zu nehmen.

Lycium barbarum: mydriatisch wirkendes Alkaloid in kleiner Menge [SCHMIDT[5])].

Atropa Belladonna: Der Gehalt an Gesamtalkaloiden ist in der Wurzel am größten [LEFORT, BUDDE[6])] und beträgt daselbst 0,4 bis

---

1) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXXII, p. 329 (1884). — 2) LADENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 257 (1880). — 3) HENSCHKE, Just bot. Jahresber., 1887, Bd. II, p. 494; SCHMIDT u. HENSCHKE, Arch. Pharm., Bd. CCXXVI, p. 203 (1888). Das „Rotoin“ wurde angegeben von LANGGAARD, Amer. journ. pharm., 1880; Arch. Pharm., Bd. CCXVIII, p. 315 (1881). — 4) E. SCHMIDT, Apoth.-Ztg., Bd. XV (1900), p. 13; Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 376. Vgl. bes. auch FELDHAUS, Dissert. Marburg, 1903. Ältere Lit. über Alkaloidbestimmung bei Solanaceen: DUNSTAN u. RANSOM, Pharm. Journ. Tr., 1884, p. 623, 739. — 5) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXXX, p. 207 (1892); Apoth.-Ztg., 1890, p. 511. — 6) LEFORT, Journ. de Pharm., 1872, p. 268; BUDDE, Arch. Pharm., Bd. CCXX, p. 441 (1882).

1 Proz.; die Blätter enthalten ungefähr halbsoviel (bis 0,58 Proz. nach GERRARD [1])], noch weniger enthalten die Früchte an Alkaloid, am wenigsten die Stengel. Kultivierte Pflanzen waren alkaloidärmer als die wilden Exemplare; die Blätter enthalten zur Blütezeit der Pflanze am meisten Alkaloide. Nach SCHÜTTE [2]) und SCHMIDT [3]) ist die Wurzel im Frühling am alkaloidreichsten. In der jungen Wurzel wurde nur l-Hyoscyamin, in der älteren daneben auch ein wenig Atropin gefunden. Die Blätter ergaben im Frühling und Herbst viel Hyoscyamin und etwas Atropin. Unreife wilde Früchte führten Hyoscyamin und etwas Atropin. Die reifen Beeren kultivierter Pflanzen enthielten Atropin und Hyoscyamin, bei wilden Pflanzen nur Atropin. In den Blättern soll nach HÜBSCHMANN und KRAUT auch Belladonnin vorkommen, in der Wurzel fand HESSE das Apoatropin oder Atropamin; wenn diese Alkaloide überhaupt präformiert sind, so sind sie nur in relativ sehr kleiner Menge zugegen. Die gelbblühende Varietät („Atropa lutea“ der pharmazeutischen Autoren) soll in ihren reifen Früchten außer Atropin vielleicht auch Atropamin enthalten (SCHÜTTE, SCHMIDT).

Scopolia carniolica Jaqu. mit der als Varietät zugehörigen Sc. Hladnickiana Frey. enthält nach SCHMIDT und HENSCHKE [4]) Hyoscyamin und Scopolamin [SCHMIDT [5])].

Scopolia japonica Maxim. enthält im Rhizom Atropin, Hyoscyamin und Scopolamin [SCHMIDT [6])]. MERCK [7]) vermutete auch die Gegenwart von Atroscin.

Scopolia (Anisodus) lurida ergab nur Hyoscyamin (SCHÜTTE) und soll erst nach der Samenreife nach SIEBERT [8]) Atropin enthalten.

Hyoscyamus niger führt in den Samen und im Kraute l-Hyoscyamin. In den Samen kommt auch Skopolamin vor. Nach GERRARD [9]) enthalten die einjährigen Blätter und die Blätter des ersten Jahres bei zweijährigen Pflanzen und die Zweigspitzen der zweijährigen Pflanze etwa gleichviel Alkaloid; am meisten Alkaloid ist in der Wurzel der zweijährigen Pflanze vorhanden.

Bei Hyoscyamus muticus L. fand GADAMER [10]) in den Samen 1,34 Proz. Hyoscyamin, in den Blättern 1,39 Proz., in der Achse 0,57 Proz., in der Wurzel 0,77 Proz. Die ägyptische Pflanze ist nach DUNSTAN und BROWN [11]) viel alkaloidreicher als die indische Pflanze.

Solanum tuberosum und nigrum enthalten nach SCHMIDT [3]) sehr kleine Mengen mydriatisch wirkender Basen.

Mandragora officinarum (L.) Vis. enthält im Rhizom nach WENTZEL und THOMS Hyoscyamin und Skopolamin, nach AHRENS Mandragorin, nach HESSE auch noch Pseudohyoscyamin.

---

1) GERRARD, Just Jahresber., 1881, Bd. I, p. 99; 1882, Bd. I, p. 83; LYONS, ibid., 1886, Bd. I, p. 230. — 2) SCHÜTTE, Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 492 (1891). — 3) S. Anm. 5, p. 309. — 4) SCHMIDT u. HENSCHKE, Arch. Pharm., Bd. CCXXVI, p. 185, 203, 214 (1888). — 5) SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 139, 435 (1890); Bd. CCXXVI, p. 185; Bd. CCXXIX, p. 518; Bd. CCXXX, p. 207; Bd. CCXXXII, p. 409; Bd. CCXXXVI, p. 47; Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 2601; Bd. XXIX, p. 2009; HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCCIII, p. 75 (1899). — 6) SCHMIDT, l. c. Ältere Untersuchungen: EIJKMAN, Arch. Pharm., Bd. CCXXII, p. 359 (1884). — 7) MERCK, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 362. — 8) SIEBERT, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 145 (1890). — 9) GERRARD, Just Jahresber., 1890, Bd. II, p. 306. — 10) GADAMER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, Heft 9 (1898). Auch PRAED, Just bot. Jahresber., 1898, Bd. II, p. 47. — 11) W. R. DUNSTAN u. BROWN, Proc. chem. soc., Vol. XVI, p. 207 (1901).

Datura arborea L. enthält nach LAUTERER[1]) Hyoscyamin ($^2/_3$) und Atropin ($^1/_3$), ebenso Datura Knightii. Datura Stramonium enthält im Samen nach SCHÜTTE und SCHMIDT wesentlich Hyoscyamin und wenig Atropin und Skopolamin. Die Nichtexistenz des „Daturin" haben SCHMIDT und LADENBURG[2]) erwiesen. FELDHAUS fand an Gesamtalkaloiden bei Datura im Samen 3,33—0,48 Proz., in der Hauptwurzel 0,1 Proz., in den Blättern 0,39 Proz., in den Blumenkronen 0,43 Proz., in den Keimlingen 0,67 Proz.

In den Blüten von Datura alba fand NAGELVOORT[3]) 0,4 Proz. Hyoscin, HESSE[4]) 0,51 Proz. Hyoscin außerdem sehr wenig Hyoscyamin und Atropin. In ägyptischer Datura wiesen DUNSTAN und BROWN 0,35 Proz. Hyoscyamin nach.

Die Samen von Datura fastuosa enthalten nach VAN DEN DRIESSEN-MAREEUW[5]) 0,149 Proz. Hyoscyamin.

Das Alkaloid von Fabiana imbricata ist noch näher festzustellen.

In Nicotianablättern findet sich nach SCHMIDT eine Spur mydriatisch wirkenden Alkaloides.

Aus der Gruppe der Salpiglossideen ist nur die Gattung Duboisia hinsichtlich ihrer Alkaloide näher bekannt. Für Dub. myoporoides R. Br. zeigte LADENBURG[6]) die Identität des früher angegebenen Duboisin mit Hyoscyamin; SCHMIDT wies außerdem Skopolamin bei dieser Pflanze nach. Nach LAUTERER enthalten die jungen Blätter besonders Skopolamin, die älteren Hyoscyamin. BENDER[7]) fand in Duboisiablättern 1,95 bis 2,18 Proz. Alkaloid. Duboisia Leichhardtii F. v. M. führt Skopolamin.

D. Hopwoodii enthält 1 Proz. des früher „Piturin" genannten Alkaloides, welches ebenfalls mit Hyoscyamin identisch ist[8]). Das Manacin und Manacein aus Brunfelsia Hopeana Benth. (BRANDL) bedarf noch weiterer Untersuchungen; über das Alkaloid von Anthocercis viscosa (Anthocercin) ist Näheres nicht bekannt.

An qualitativen Proben auf Atropinbasen fehlt es nicht, doch dürften die meisten, wie die von VITALI[9]) zuerst für Atropin angegebene Reaktion, von vielen anderen Alkaloiden in ähnlicher Weise gegeben werden. Für die Frage nach der Lokalisation der Solanaceenalkaloide in den Geweben kommen eine Reihe von mikrochemischen Proben in Betracht. Eine nur den Tropinbasen eigentümliche Reaktion wäre diejenige, welche SCHOORL[10]) auf das charakteristische mikroskopische Aussehen des jodwasserstoffsauren Tropins gegründet hat. Man verseift die Untersuchungsprobe mit Natronlauge in der Wärme, fängt die Dämpfe auf einem Gläschen auf, versetzt das Kondensat mit etwas Salzsäure,

---

1) LAUTERER, Just bot. Jahresber., 1896, Bd. II, p. 457. — 2) E. SCHMIDT, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 370 (1880); LADENBURG u. G. MEYER, ibid., p. 380; SCHMIDT, Lieb. Ann., Bd. CCVI, p. 274 (1881); Arch. Pharm., Bd. CCXXII, p. 329 (1882). — 3) NAGELVOORT, Just Jahresber., 1897, Bd. II, p. 54. — 4) O. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCCIII, p. 149 (1898). — 5) W. P. H. VAN DEN DRIESSEN MAREEUW, Nederl. Tijdschr. Pharm., Bd. XI, p. 14 (1899). — 6) LADENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 257 (1880). Früher: PETIT, Journ. pharm. chim. (4), Tome XXVII, p. 383; Tome XXIX, p. 338 (1878). — 7) C. J. BENDER, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, Ref. p. 119 (1885). — 8) Piturin: F. v. MUELLER u. RUMMEL, Zeitschr. österr. allg. Apoth.-Ver., Bd. XVIII, p. 20 (1880); Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 2146 (1878); LIVERSIDGE, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. XI, p. 815 (1881). — 9) VITALI, Arch. Pharm., Bd. CCXVIII, p. 307 (1880). Fernere Reaktionen des Atropins: BECKMANN, ibid., Bd. CCXXIV, p. 481 (1886); FLÜCKIGER, GERRARD, Pharm. Journ. Tr., 1886, p. 601; FRESENIUS, Qualitat. Analyse, p. 594—596; C. REICHARD, Chemik.-Ztg., Bd. XXVIII, p. 1048 (1904). — 10) SCHOORL, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 560.

läßt eintrocknen und setzt ein Körnchen JK mit Wasser zu, worauf man nadel- und rautenförmige Kristalle des Tropinjodids erhält. Zum Nachweise der Alkaloide in den verschiedenen Teilen von Hyoscyamus empfiehlt SIIM-JENSEN[1]) vor allem Jodjodkali oder Kaliumwismutjodid. MOLLE[2]) hat verschiedene Reagentien zum mikroskopischen Alkaloidnachweis kritisch verglichen; er meinte auf Grund mikroskopisch-chemischer Methoden auch bei einigen bisher nicht als alkaloidhaltig bekannten Pflanzen: Nicandra physaloides, Physalis Alkekengi, Petunia violacea, Salpiglossis sinuata, Brunfelsia americana, Alkaloidgehalt konstatieren zu können.

Die Lokalisation der Tropinbasen in den Geweben wurde von mehreren Forschern genauer verfolgt; die Untersuchungen von CLAUTRIAU, MOLLE, SIIM-JENSEN, BARTH, FELDHAUS[3]) beziehen sich auf Datura und Hyoscyamus, die Mitteilungen von DE WÈVRE[4]) auf Atropa Belladonna. Im Samen führen nur die innersten, dem Endosperm anliegenden Schichten der Schale das Alkaloid; alkaloidhaltig ist nach FELDHAUS auch das reife Perikarp von Datura, während MOLLE angibt, in der reifen Fruchthülle kein Alkaloid gefunden zu haben. Die Wurzel führt bei Hyoscyamus die Hauptalkaloidmenge im Phellogen, auch in den Markstrahlen der Rinde, aber nicht im Holzteil (SIIM-JENSEN), während die Daturawurzel nach MOLLE und FELDHAUS wenig alkaloidhaltig ist (die Seitenwurzeln sind alkaloidreicher) besonders im Holzteile Alkaloid führt. In den Achsenteilen enthält Datura viel Alkaloid in Kollenchym, Hyoscyamus am meisten in der Nähe der Siebteile, wenig in der Epidermis, viel, aber unregelmäßig verteilt, im Marke. Atropa soll sowohl in der Epidermis als in der Nähe des Bastes Alkaloid enthalten, in der Rinde mit zunehmendem Alter immer mehr. Die Laubblätter von Datura sind reich an Alkaloid in der Epidermis der Blattoberseite, enthalten sehr viel in den Leitbündeln, während die Blattepidermis von Hyoscyamus nach SIIM-JENSEN nicht alkaloidhaltig sein soll.

Einige physiologische Erfahrungen über die Solanaceenbasen wurden bereits oben in § 2 und 3 angeführt. Zu bestimmten Gesichtspunkten haben dieselben bisher ebensowenig führen können, wie die chemische Erforschung der Konstitution der Nikotin- und Tropinbasen in biologischer Hinsicht derzeit noch nicht ausgenützt werden kann.

III. Basen der Solaningruppe.

Diese Alkaloide sind schwache Basen von Glykosidcharakter, deren Typus das bei den Solanaceen weitverbreitete Solanin ist, welches DESFOSSES[5]) zuerst 1821 in den Beeren von Solanum nigrum und Dulcamara entdeckte, SPATZIER[6]) hierauf aus Kartoffeln und Tomaten gewann, und aus Keimtrieben der Kartoffel durch BAUP, OTTO, BLANCHET[7]) reichlich dargestellt werden konnte. Die Zusammensetzung des Solanins ist nach FIRBAS[8]) $C_{52}H_{93}NO_{18} + 4^1/_2 H_2O$, CAZENEUVE und

1) J. SIIM-JENSEN, Bibliotheca bot., Heft 51 (1901). — 2) PH. MOLLE, Bull. soc. belge microsc., Tome XXI, p. 8 (1894). — 3) CLAUTRIAU, Localisation et signification des alcaloïdes dans quelques grains, 1894; MOLLE, l. c.; SIIM JENSEN, l. c.; BARTH, Bot. Centr., 1898; FELDHAUS, Dissert. Marburg, 1903. — 4) DE WÈVRE, Journ. pharm. chim. (5), Tome XVII, p. 262 (1888). — 5) DESFOSSES, Schweigg. Journ., Bd. XXXIV, p. 265 (1822). — 6) J. SPAZIER, Schweigg. Journ., Bd. LXI, p. 311 (1831); HENRY, ibid., Bd. LXVIII, p. 79 (1833). — 7) BAUP, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXI, p. 109 (1826); FR. OTTO, Journ. prakt. Chem., Bd. I, p. 58 (1834); Ann. chim. phys. (2), Tome LIII, p. 412 (1833); BLANCHET, ibid., p. 414; WACKENRODER, Arch. Pharm., Bd. XXXIII, p. 59 (1843). — 8) R. FIRBAS, Monatshefte Chem., Bd. X, p. 541 (1889).

BRETEAU[1]) stellten die Formel $C_{28}H_{47}NO_{11} + H_2O$ auf. Die Spaltbarkeit des Alkaloides in Zucker und einen basischen Bestandteil (welcher den Namen Solanidin erhielt) fanden 1859 ZWENGER und KIND[2]). FIRBAS gibt dem Solanidin die Formel $C_{40}H_{61}NO_2$. Als Paarling des Solanidins ist durch SCHULZ[3]) und ZEISEL und WITTMANN[4]) d-Glukose sichergestellt, neben welcher jedoch nach ZEISEL auch Rhamnose und ein drittes, noch nicht genauer untersuchtes Kohlenhydrat abgespalten werden. Die übrigen konstitutiven Eigentümlichkeiten des Solanins sind noch nicht festgestellt.

FIRBAS wies nach, daß das Solanin von einem sehr ähnlichen, gleichfalls durch Hydrolyse in Solanidin und Zucker zerfällbaren Alkaloidglykosid, dem Solanein $C_{52}H_{88}NO_{18}$ begleitet wird, welches man nur amorph kennt.

Die Verbreitung des Solanins ist sehr groß bei den Solanumarten in den Früchten [S. tuberosum, nigrum, Dulcamara, nach MISSAGHI[5]) bei S. sodomeum). In den Kartoffelknollen findet es sich in den inneren Schichten der Rinde und in der Nähe der Triebknospen [BACH[6])], reichlich auch nach Verwundungen der Knolle [KASSNER[7])]. SCHNELL[8]) fand die grauen Stellen von Kartoffeln von höherem Solaningehalt. Nach WEIL[9]) soll bakterielle Infektion bei der Solaninbildung in aufbewahrten Kartoffeln eine wichtigere Rolle spielen, was aber jedenfalls noch näherer Aufklärungen bedarf. Nach den Bestimmungen von G. MEYER und von KLEPZOW[10]) enthalten 1000 g Kartoffeln 0,044 g Solanin; die Keime 0,2 ‰, die Schalen 0,07 ‰, das Stärkeparenchym 0,02 ‰. JORISSEN und GROSJEAN[11]) fanden in den frischen Frühjahrstrieben der Kartoffel freies Solanidin zu 1,5 Proz. In den grünen Beeren von S. tuberosum wies RENTELEN[12]) das Solanin nach. Bei Solanum Dulcamara konstatierte DAVIS[13]) Solanin in den reifen Früchten zu 0,3—0,7 Proz., daneben auch freies Solanidin, welches aber besonders reichlich in den Blättern und den jungen Trieben festgestellt werden konnte; auch hier wurde Solanein als Begleitalkaloid nachgewiesen. In Wurzel und Beeren von Solanum carolinense fand LLOYD[14]), in den Früchten von S. insanum ALESSANDRI[15]) Solanin. RENTELEN gab außerdem Solanin an von Sol. jasminoides, Physochlaena orientalis (Wurzel), Scopolia carniolica, MARTIN[16]) auch von Scop. japonica; bei Physalis Alkekengi und Solanum nigrum fand RENTELEN kein Solanin. ALBO gab von Nicotianasamen die Existenz einer Substanz an, welche Solanin ähnliche Reaktionen

1) CAZENEUVE u. BRETEAU, Compt. rend., Tome CXXVIII, p. 887 (1899). Auch HILGER u. MERKENS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 3204 (1903). — 2) ZWENGER u. KIND, Lieb. Ann., Bd. CIX, p. 244 (1859); Bd. CXVIII, p. 129 (1861); Bd. CXXIII, p. 341 (1865). Auch MARTIN, Dissert. Erlangen, Just Jahresber., 1877, p. 604. — 3) F. SCHULZ, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 36. — 4) ZEISEL u. WITTMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 3554 (1903). — 5) G. MISSAGHI, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 83 (1876). — 6) O. BACH, Journ. prakt. Chem., Bd. VII, p. 248 (1873). — 7) G. KASSNER, Deutsche landw. Presse, 1887, p. 118; Just bot. Jahresber., 1890, Bd. I, p. 87. — 8) SCHNELL, Apoth.-Ztg., 1898, p. 775. — 9) WEIL, Arch. Hyg., Bd. XXX, p. 330 (1898). — 10) G. MEYER, Arch. exp. Pathol., Bd. XXVI, p. 361 (1895); KLEPZOW, Just Jahresber., 1895, Bd. II, p. 383. — 11) JORISSEN u. GROSJEAN, Bull. Acad. roy. belg. (3), Tome XIX, p. 245 (1890). — 12) RENTELEN, Just Jahresber., 1881, Bd. I, p. 102. — 13) FR. DAVIS, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 804; Just bot. Jahresber., 1902, Bd. II, p. 13. — 14) LLOYD, Amer. journ. pharm., 1894, p. 161; THRUSH, ibid., 1897, No. 2. — 15) ALLESSANDRI, Just Jahresber., 1889, Bd. I, p. 46. — 16) G. MARTIN, Arch. Pharm., Bd. CCXIII, p. 336 (1878).

gibt, die noch näher festzustellen wären. Nach ALBO[1]) nimmt der Solaningehalt bei der Keimung von Solanum- und Capsicumarten zu, das Alkaloid findet sich besonders in den jüngsten Teilen der Pflänzchen; dann tritt eine Abnahme an Solanin ein, doch nur vorübergehend, und wenn die Pflänzchen 8—9 Blätter besitzen, steigt der Solaningehalt wieder an. Vielleicht findet das Solanin eine gewisse Verwendung im Stoffwechsel, da es ja glukosidischer Natur ist; wenigstens die Kohlenhydratpaarlinge können sich an den Stoffwechselvorgängen irgendwie beteiligen, wie es von PFEFFER und WEEVERS[2]) für aromatische Glykoside behauptet und nachgewiesen worden ist.

Zum mikrochemischen Solaninnachweise hält SCHAARSCHMIDT[3]) die Rotfärbung mit konzentrierter HNO_3 oder H_2SO_4 für genügend, WOTCZAL[4]) hält die Rotfärbung mit Ammoniummetavanadinat und Schwefelsäure für die beste mikrochemische Solaninprobe. BAUER[5]) wies kleine Mengen Solanin mit Tellursäure-H_2SO_4 nach (himbeerrote Färbung bei Erwärmen). Nach GRESHOFF[6]) ist auch das javanische Solanum auriculatum Ait. sehr solaninreich.

Die von GRESHOFF angeführten Alkaloide von Juanolla aurantiaca, Cestrum foetidissimum, Franciscea u. a. sind noch näher festzustellen.

Von den übrigen Tubifloren ist bezüglich einer Acanthacee des indischen Monsungebietes, der Justicia Adhatoda L. (A. vasica Nees) das Vorkommen eines Alkaloides Vasicin durch HOOPER[7]) angegeben worden. BOORSMA[8]) erwähnt aber noch Gehalt an Alkaloiden bei einer ganzen Reihe javanischer Acanthaceen (Strobilanthesblätter, Phlogacanthus cardinalis, Asystasia gangetica, Graptophyllum pictum, Justicia Gendarussa L.) und Bignoniaceen (Oroxylum indicum Vent., Tecoma stans Juss, Spathodea stipulata), sowie der Scrophulariacee Scoparia dulcis L.

P. Familien der Rubiales.

Bezüglich der Rubiaceenalkaloide ist bereits zum großen Teile die Zugehörigkeit zu den Chinolinderivaten festgestellt worden, weswegen die noch wenig bekannten Basen aus Pflanzen dieser Familie im nächsten Paragraphen an die Chinolinbasen angereiht werden mögen.

Von Caprifoliaceen sind als alkaloidführende Pflanzen erkannt: Sambucus nigra, aus dessen Rinde MALMÉJAC[9]) ein noch nicht näher charakterisiertes Alkaloid, Sambucin, darstellte. Die Angabe, daß hier auch Coniin vorkommt, wurde bereits erwähnt.

HARTWICH[10]) isolierte ferner aus Triosteum perfoliatum L. ein weiteres Alkaloid Triostein.

Die Wurzel von Valeriana officinalis soll nach WALLICZEWSKY[11]) zwei Alkaloide enthalten, Valerin und Chatinin, die nicht näher bekannt sind.

---

1) G. ALBO, Just bot. Jahresber., 1900, Bd. II, p. 257. Vgl. auch MOLLE, l. c. — 2) PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., Bd. I. p. 492 (1897); TH. WEEVERS, Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. XXXIX, p. 229 (1903). — 3) J. SCHAARSCHMIDT, Zeitschr. wiss. Mikrosk., Bd. I, p. 61 (1884). — 4) WOTCZAL, Zeitschr. wiss. Mikrosk., Bd. V, p. 19 (1888); Just bot. Jahresber., 1887, Bd. I, p. 191. — 5) BAUER, Zeitschr. angew. Chem., 1899, p. 99. — 6) S. Anm. 7, p. 284. — 7) D. HOOPER, Pharm. journ. Tr. (3), Tome XVIII, p. 841 (1888). — 8) S. Anm. 4, p. 282. — 9) F. MALMÉJAC, Journ. pharm. chim. (6), Tome XIV, p. 17 (1901). — 10) C. HARTWICH, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIII, p. 118 (1895). — 11) ST. WALLICZEWSKY, Chem. Centr., 1891, Bd. I, p. 927; Just bot. Jahresber., 1892, Bd. II, p. 395.

Q. Reihe der Campanulatae.

Von den Campanulaceen sind eine Anzahl von Lobeliaarten als alkaloidhaltige Pflanzen bekannt. Von Lobelia inflata, nicotianifolia und purpurascens werden zwei Alkaloide als nebeneinander vorkommend angegeben; das Lobelin, von der Zusammensetzung $C_{12}H_{23}NO_2$ [SIEBERT[1])] gibt beim Erhitzen mit Kali pyridinartig riechende Produkte und soll nach PASCHKIS und SMITA[2]) unter Bildung von Benzoesäure spaltbar sein. Mit der Untersuchung des Lobelins, dessen Lokalisation in den Blattgeweben und Stengelgeweben noch unbekannt ist, beschäftigten sich weiter DRAGENDORFF und v. ROSEN, LEWIS, sowie MAIDEN und HAMLET[3]).

Auch die giftige Isotoma longiflora Presl ist nach PLUGGE[4]) alkaloidführend.

Unter den Cucurbitaceen wurde die südafrikanische Cucumis myriocarpa von ATKINSON[5]) als alkaloidhaltige Pflanze angegeben; die toxische Base wurde Myriocarpin genannt. Auch die Bryoniaarten sollen noch wenig untersuchte Alkaloide enthalten. DE KONINCK und MARQUART[6]) beschrieben aus dem Bryoniarhizom ein Bryonicin $C_{10}H_{17}NO_2$; ferner soll die australische B. laciniosa alkaloidhaltig sein[7]). Inwiefern nicht Verwechslungen mit den Cucurbitaceenglykosiden vorgekommen sind, wird noch festzustellen sein.

Nach den Zusammenstellungen von GRESHOFF[8]) sind unter den Compositen sehr zahlreiche alkaloidführende Pflanzen zu finden, die zu etwa 30 Gattungen zählen. Die meist wenig gekannten Basen lassen sich in der Regel mit Chloroform am besten extrahieren, und fanden sich meist in den Samen (Schließfrüchten), seltener in den grünen Teilen der Pflanze am reichlichsten vor. In einzelnen Fällen, wie bei dem von ARATA[9]) für Baccharis cordifolia Lam. angegebenen Baccharin, lauten die Angaben noch widersprechend. GRESHOFF konnte dieses Alkaloid nicht wiederfinden. In Achillea Millefolium gab ZANON[10]) 1846 das nicht analysierte Achillein an: nach PLANTA[11]) soll das Alkaloid $C_{20}H_{38}N_2O_{15}$ aus A. moschata mit dieser Base identisch sein; daneben soll ein zweites Alkaloid, Moschatin $C_{21}H_{27}NO_7$ vorkommen und beide Alkaloide sollen beim Erhitzen mit Säure Zucker abspalten. Artemisia Abrotanum enthält nach GIACOSA[12]) das kristallisierbare Abrotanin $C_{21}H_{22}N_2O$. Die Wurzel von Anacyclus Pyrethrum DC. enthält hauptsächlich in ihrer Rinde Alkaloid. THOMPSON[13]) nannte die Substanz Pyrethrin. Die Base ist den neueren Untersuchungen von DUNSTAN und GARNETT[14]) und von SCHNEEGANS[15]) zufolge kristallisierbar und scheint nach DUNSTAN ein Pyridinderivat zu sein. DUNSTAN hält sie für identisch mit dem Alkaloid von Piper ovatum (Piperovatin): $C_{16}H_{21}NO_2$ und schlug die Benennung Pellitorin für beide Basen vor.

1) SIEBERT, Dissert. Marburg, 1891. — 2) H. PASCHKIS u. A. SMITA, Monatshefte Chem., Bd. XI, p. 131 (1890). — 3) W. H. LEWIS, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. VIII, p. 561 (1878); G. DRAGGENDORFF, Pharm. Ztg. Rußland, 1886, Bd. XXV, No. 23; H. v. ROSEN, ibid., p. 30; MAIDEN u. HAMLET, Just bot. Jahresber., 1895, Bd. II, p. 372. — 4) S. Anm. 14, p. 294. — 5) G. A. ATKINSON, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. XVIII, p. 1 (1888). — 6) L. DE KONINCK u. P. C. MARQUART, Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 281 (1870). — 7) Just bot. Jahresber., 1897, Bd. I, p. 59, Ref. 193. — 8) M. GRESHOFF, Ber. pharm. Ges., Bd. X, p. 148 (1900). — 9) P. ARATA, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. X, p. 6 (1879). — 10) ZANON, Lieb. Ann., Bd. LVIII, p. 21 (1846). — 11) v. PLANTA, Lieb. Ann., Bd. CLV, p. 153 (1870). — 12) GIACOSA, Jahresber. Chem., 1883, p. 1356. — 13) C. THOMPSON, Pharm. Journ. Tr., Vol. XVII, p. 567 (1887). — 14) W. R. DUNSTAN u. GARNETT, Chem. News, Vol. LXXI, p. 33 (1895). — 15) SCHNEEGANS, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 945.

In den Blüten von Chrysanthemum roseum Web. u. Mohr (Pyrethrum carneum M. B.) fand JOUSSET DE BELLESME [1]) ein Alkaloid auf. Späterhin wurden hauptsächlich die Blüten von Chrysanthemum cinerariifolium (Trev.) Bocc. untersucht, deren Alkaloid durch die Arbeiten von MARINO ZUCCO [2]) näher aufgeklärt worden ist. Das Chrysanthemin $C_{14}H_{28}N_2O_3$, kristallisierbar, verrät durch seine Spaltungsprodukte bei der Destillation mit Alkali: Trimethylamin, H_2, CO_2, γ-Oxybuttersäure und Piperidinkarbonsäure seine Abstammung von Hexahydropyridin und seinen betainartigen Charakter. Als Konstitutionsschema stellte MARINO ZUCCO das folgende auf:

```
        CH2 CH2
   CH2<        >NH
        CH2 C——CO—O—N≡(CH3)3   Chrysanthemin.
            |          /
            CH2—CH—CH2
                |
                CH2
                |
                CHOH
```

Tarchonanthus camphoratus L. soll in den Blättern nach CANZONERI und SPICA [3]) ein sehr zersetzliches Alkaloid enthalten. In Grindelia robusta Nutt. fand J. FISCHER [4]) ein Alkaloid, welches GRESHOFF bestätigt. Aus Senecio vulgaris isolierten GRANDVAL und LAJOUX [5]) eine Menge (0,05 Proz.), nach der Jahreszeit wechselnd, eines Alkaloides, Senecionin $C_{18}H_{26}NO_6$, welches von einer zweiten Base, dem Senecin, begleitet wird. In zahlreichen Echinopsarten fand GRESHOFF [6]) das Echinopsin $C_{11}H_9NO$ auf, nebst Begleitalkaloiden. Über die verschiedenen von GRESHOFF angegebenen, noch eines näheren Studiums harrenden Alkaloide von Arten der Gattungen Buphthalmum, Centaurea, Helianthus, Picris, Rudbeckia, Zinnia und vieler anderer vergleiche man die Daten in der zitierten Arbeit von GRESHOFF.

Die Angabe über das Vorkommen von Hyoscyamin bei Lactuca virosa und sativa [DYMOND [7])] haben BRAITHWAITE und STEVENSON [8]) bestritten; doch scheint nach FARR und WRIGHT [9]) hier wirklich eine kleine Menge eines mydriatischen Alkaloides vorhanden zu sein.

§ 6.

Chinolinbasen als Stoffwechselprodukte der Pflanzen.

Die Muttersubstanz einer größeren Anzahl von Alkaloiden von Pflanzen aus den Familien der Rubiaceen und Loganiaceen ist das

1) JOUSSET DE BELLESME, Journ. pharm. chim. (4), Tome XXIV, p. 139 (1876). — 2) F. MARINO ZUCCO, Rend. Linc. (4), Vol. VI, p. 571 (1890); Gazz. chim. ital., Vol. XXI, p. 516 (1891); Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, Ref. p. 910 (1891); Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 1069. — 3) F. CANZONERI u. G. SPICA, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 1760 (1882). — 4) J. FISCHER, Pharm. Journ. Tr., Vol. XIX, p. 47 (1889). — 5) A. GRANDVAL u. H. LAJOUX, Compt. rend., Tome CXX, p. 1120 (1895). — 6) M. GRESHOFF, Rec. trav. chim. Pays-Bas, Tome XIX, p. 360 (1901). — 7) T. S. DYMOND, Journ. chem. soc., Vol. LXI, p. 90 (1892). — 8) J. O. BRAITHWAITE u. STEVENSON, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 762. — 9) E. H. FARR u. R. WRIGHT, Pharm. Journ., Vol. XVIII, p. 186 (1904).

Chinolin, dessen Konstitution seit den Arbeiten von Körner (1869) als die des Naphthalins gilt, mit der Vertretung einer CH-Gruppe in α-Stellung durch ein Stickstoffatom:

```
              CH CH                          CH CH
Naphthalin:  HC/\C/\CH        Chinolin:     HC/\C/\CH
             HC\/C\/CH                      HC\/C\/CH
              CH CH                          CH N
```

worin der Pyridinring mit dem Benzolring vereinigt erscheint. Von den Synthesen des Chinolinringes sei die berühmte Skraupsche[1]) Synthese des Chinolins durch Erhitzen von Anilin und Nitrobenzol mit Schwefelsäure und Glyzerin namhaft gemacht, welche einige Modifikationen zuläßt. Hierbei gibt das Anilin mit dem aus Glyzerin entstehenden Akrolein das intermediäre Vereinigungsprodukt

```
                                         CH—CH
                                   CH<         CH
                                         CH==—C<
C6H5·NH2 + COH—CH:CH2 → H2O +      CH2<           >N
                                         CH—CH
```

welches mit dem vom Nitrobenzol gelieferten Sauerstoff Wasser und unter Ringschluß Chinolin liefert. Physiologische Anwendungen ließen sich von dieser Entstehungsmöglichkeit des Chinolinringes noch nicht machen. Die einzige chemische Tatsache, welche physiologische Anwendungen auf Entstehung von Chinolinbasen im Organismus zuläßt, ist die Beziehung der Chinolinderivate zur Indolgruppe, besonders seit der mehrfach erwähnten Entdeckung Ellingers über den Übergang des Tryptophans in Kynurensäure im Tierorganismus.

Als Abbauprodukte von Alkaloiden werden verschiedene Chinolinderivate gewonnen. Darunter ist zu erwähnen das Lepidin oder γ-Methyl-

```
       CH3
   /\ /\
  |  |  |   (Lepidin)
   \/ \/
       N
```

chinolin und die γ-Chinolinmonokarbonsäure, welche als Oxydationsprodukt des Cinchonins mehrfach erhalten werden kann.

Die Alkaloide der Loganiaceen.

Die Loganiaceenbasen können mit einigem Rechte unter die Chinolinderivate gerechnet werden, seit Tafel für das Strychnin die Abstammung von einem hydrierten Chinolin wahrscheinlich gemacht hat; das zweite wichtige Strychnosalkaloid, das Brucin, ist aber wohl nichts anderes als ein Dimethoxylstrychnin. Über die anderen Loganiaceenalkaloide ist allerdings wenig mehr bekannt, als daß ihre physiologischen Wirkungen auf den Wirbeltierorganismus denjenigen des Strychnins und Brucins recht ähnlich sind.

---

1) Skraup, Monatshefte Chem., Bd. I, p. 316; Bd. II, p. 141 (1880).

Die Hauptalkaloide der Gattung Strychnos sind das Strychnin und Brucin. PELLETIER und CAVENTOU[1]) isolierten 1819 zuerst diese Basen aus der Brechnuß, den Ignatiusbohnen, der Rinde von Strychnos nux vomica („falsche Angosturarinde"). Strychnos nux vomica enthält im Endosperm und Embryo des reifen Samens sehr reichlich beide Alkaloide; das früher angegebene „Igasurin" ist nur ein Gemisch von Strychnin und Brucin [SHENSTONE[2])]. Man extrahiert die Alkaloide am besten mit Äther und Chloroform [ALLEN[3])]. Es sind eine ganze Reihe Bestimmungsverfahren für die Krähennußalkaloide ausgearbeitet worden, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, unter Verweisung auf die Arbeiten von SANDOR, GORDIN, KELLER, SMITH[4]) und anderer Forscher.

In schön entwickelten Samen steigt der Alkaloidgehalt nach DUNSTAN und SHORT[5]) auf 4,5 bis 5,34 Proz., in den Handelssorten fand SANDOR 2,7—3,13 Proz. Alkaloidreicher sind die Ignatiusbohnen des Handels. Die Trennung des Strychnins und Brucin geschah durch Alkohol, durch die leichtere Löslichkeit des Brucins in H_2SO_4 [LYONS[6])], durch Herstellung der Ferrocyanverbindungen [DUNSTAN und SHORT[7])] oder, was SANDOR empfahl, durch Zerstörung des Brucin mit Kaliumpermanganat. Nach SANDOR beträgt das Strychnin in den Nux vomica-Samen 44 bis 45,6 Proz., in Ignatiussamen 60,7—62,8 Proz. der Gesamtalkaloide, so daß im ersten Falle 1 Äquivalent Strychnin und 1 Äquivalent Brucin, im zweiten Falle 2 Äquivalente Strychnin und 1 Äquivalent Brucin zusammen vorkommen. Die „Igasursäure", welche PELLETIER und CAVENTOU in den Strychnossamen entdeckten, ist nach SANDOR Kaffeegerbsäure. Das Fruchtfleisch von S. nux vomica enthält nach DUNSTAN und SHORT[5]) 1,4 Proz. Strychnin und 1,0 Proz. Brucin. In der Rinde von S. nux vomica überwiegt das Brucin weitaus über das Strychnin [SHENSTONE[8])]. Junge Rinde enthält nach GREENISH[9]) 3,1 Proz., ältere Rinden 1,68 Proz. Brucin. SMITH[10]) fand 6,4 Proz. Alkaloide in der Strychnosrinde. In den Blättern von S. nux vomica sowie S. Tieuté fand BOORSMA[11]) ein drittes, weniger giftiges, Alkaloid auf, das Strychnicin, welches auch im Fleische und in der harten Schale, sowie in der orangefarbenen

1) PELLETIER u. CAVENTOU, Acad. Paris, 1818; Gilb. Ann., Bd. LXIII, p. 287, 322 (1819); Ann. chim. phys. (2), Tome X. p. 142 (1819); (2), Tome XII, p. 113 (1819); Tome VIII, p. 323 (1818); Schweigg. Journ., Bd. XXV, p. 405 (1819); Bd. XXVIII, p. 32 (1820); Bd. XLII, p. 65 (1824); Ann. chim. phys. (2), Tome XXVI, p. 44. PELLETIER u. CAVENTOU nannten das „Alkali" der Krähenaugen zuerst „Vauqueline". OSANN (Schweigg. Journ., Bd. XXV, l. c.) und BUCHNER (Rep. Pharm., Bd. V, p. 153) schlugen die Benennung „Strychnin" vor. Das Brucin erhielt die Bezeichnung von der Herleitung der betreffenden Rinde von Brucea antidysenterica. Ferner: DUFLOS, Schweigg. Journ., Bd. LXII, p. 68 (1831); MARCHAND, Journ. prakt. Chem., Bd. XLIV, p. 185 (1848); NICHOLSON u. ABEL, Lieb. Ann., Bd. LXXI, p. 79 (1849); HAGEN, ibid., Bd. CIII, p. 159 (1857). — 2) SHENSTONE, Journ. chem. soc., Vol. XXXVII, p. 235 (1880). — 3) ALLEN, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXI, p. 152 (1881). — 4) G. SANDOR, Apoth.-Ztg., Bd. XII, p. 17 (1897); DOWGARD, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 98; GORDIN, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 641; KELLER, Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 424; SMITH, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 224. — 5) DUNSTAN u. SHORT, Pharm. Journ. Tr., 1884, p. 732. — 6) LYONS, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 665. — 7) DUNSTAN u. SHORT, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. XIV, p. 290 (1883). — 8) SHENSTONE, Pharm. Journ. Tr., 1877, p. 445; CAZENEUVE, Journ. pharm. chim. (4), Tome XXVIII, p. 189 (1878); H. BECKURTS, Arch. Pharm. (1892), Bd. CCXXX, p. 549. — 9) GREENISH, Pharm. Journ. Tr., 1879, p. 1013. — 10) SMITH, Just bot. Jahresber., 1892, Bd. II, p. 407. — 11) BOORSMA, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 470; Bot. Centr., Bd. LXXXIX, p. 472 (1902).

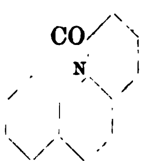
Haut der letzteren nachgewiesen werden konnte. Strychnin und Brucin sind ferner gefunden in Rinde und Holz von Str. colubrina; Holz enthält nach GREENISH 0,96 Proz., die Rinde 5,54 Proz. der Trockensubstanz an Alkaloiden. In Rinde und Holz von St. ligustrina fand GREENISH nur Brucin; im Holze 2,26 Proz., in der Rinde 7,38 Proz. der Trockensubstanz an diesem Alkaloid. Nach FLÜCKIGER[1]) ist bei der Stammpflanze der Ignatiusbohnen (welche vielleicht S. multiflora Bth. ist) sowohl in der Rinde und im Holze des Stammes Alkaloid vorhanden, wie im Samen, aber nur sehr wenig in der Wurzel, kein Alkaloid in Blättern und Fruchtfleisch. Nach GAUTRET und LAUTIER[2]) ist in den Teilen der afrikanischen St. Jeaja nur Strychnin, und kein Brucin vorhanden; am meisten Alkaloid enthält die Wurzel. In den Samen von Str. potatorum L. fil. fand BECKURTS[3]) weder Strychnin noch Brucin. BOORSMA[4]) konstatierte in den Blättern und im Holze von S. Tieuté Lesch. wohl Strychnin, aber kein Brucin; als ganz alkaloidfrei erwiesen sich die Blätter und das Holz von S. laurina Wall., sowie die Rinde und die Blätter von S. monosperma Miq. Bei einer Reihe anderer Strychnosarten scheinen Strychnin und Brucin durch nicht näher bekannte ähnliche Basen vertreten zu werden. So scheint nach CAMPHIUS[5]) die Rinde von S. guyanensis, nach THOMS[6]) die Fruchtschale und die Rinde von S. Dekindtiana ein mit Strychnin und Brucin nicht identisches Alkaloid zu enthalten; Fruchtfleisch und Samen der letzteren Art sind alkaloidfrei. Von Strychnosalkaloiden ist schließlich noch das Curarin und Curin gewisser südamerikanischer Arten zu erwähnen, welche zur Herstellung des Curare des Handels dienen. Hierbei soll nach JOBERT[7]) wahrscheinlich die Rinde von St. Castelnae Wedd. in Betracht kommen; VILLIERS[8]) behauptete, in der Wurzelrinde von St. toxifera die Curarealkaloide nachgewiesen zu haben.

Die Zusammensetzung des in Wasser sehr wenig löslichen Strychnins ist $C_{21}H_{22}N_2O_2$ [REGNAULT, NICHOLSON und ABEL[9])], die wässerige Lösung ist linksdrehend. Die Abbauversuche haben beim Strychnin sehr verschiedenartige aromatische Produkte geliefert. In der Kalischmelze liefert es Indol und Skatol [GOLDSCHMIDT, STOEHR[10])], mit Alkali destilliert ein Tetrahydrochinolin, wie das Cinchonin [OECHSNER DE CONINCK[11])], bei der Oxydation mit Salpetersäure Pikrinsäure [SHENSTONE[12])]; jedenfalls sind aromatische Gruppen in Strychnin zugegen. In den trefflichen Arbeiten von TAFEL[13]) über das schwierige Problem der Strychnosbasen hat sich gezeigt, daß ein durch alkoholisches Kali aus Strychnin erhältliches phenolartiges Abbauprodukt, das Strychnol, von LOEBISCH und

---

1) FLÜCKIGER, Arch. Pharm. (1889), Bd. CCXXVII, p. 145. — 2) GAUTRET u. LAUTIER, Just bot. Jahresber., 1896, Bd. II, p. 473. — 3) S. Anm. 8, p. 318. — 4) S. Anm. 4, p. 282. — 5) S. CAMPHIUS, Just bot. Jahresber., 1899, Bd. II, p. 9. — 6) THOMS, ibid., p. 61. — 7) JOBERT, Compt. rend., Tome LXXXVI, p. 121 (1878). — 8) VILLIERS, Journ. pharm. chim. (5), Tome XI, p. 653 (1885). — 9) REGNAULT, Lieb. Ann., Bd. XXVI, p. 17 (1838); Bd. XXIX, p. 59 (1839); NICHOLSON u. ABEL, ibid., Bd. LXXI, p. 93 (1849). — 10) H. GOLDSCHMIDT, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 1877 (1882); C. STOEHR, ibid., Bd. XX, p. 1108 (1887). — 11) OECHSNER DE CONINCK, Compt. rend., Tome XCV, p. 298 (1882); Tome XCIX, p. 1077 (1884). — 12) SHENSTONE, Chem. News, Vol. LI, p. 47 (1885). — 13) J. TAFEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 2738 (1890); Bd. XXVI, p. 333; Bd. XXXIV, p. 3291 (1901); Lieb. Ann., Bd. CCLXIV, p. 37 (1891); Bd. CCLXVIII, p. 231; Bd. CCCI, p. 336; N. MOUFANG u. TAFEL, ibid., Bd. CCCIV, p. 49 (1899).

SCHOOP [1]) oder TAFELS Strychninsäure, eine Iminokarbonsäure der Form $C_{20}H_{22}NO\langle{}^{COOH}_{NH}$ ist, und Strychnin die Struktur $C_{20}H_{22}NO\langle{}^{CO}_{N}|$ haben muß; da das Dimethylstrychnin bedeutende Analogien mit dem Dimethylanilin zeigt, so meint TAFEL, daß eine direkte Verknüpfung der Gruppe — CO — N = mit einem Benzolring anzunehmen sei. Ferner zeigt eine von TAFEL dargestellte Nitroso-Isostrychninsäure $NO \cdot C_{20}H_{21}NO\langle{}^{COOH}_{NH}$ vielfach Ähnlichkeiten mit Nitrosoderivaten von Tetrahydrochinolinen: es soll endlich das durch Nitrierung des Strychnins erhältliche Dinitrostrychol nichts anderes als Dinitrodioxychinolin sein. TAFEL nimmt an, daß im Strychnin die Gruppe — CO — N = in ringförmiger piperidonartiger Bindung mit einem Chinolinring verknüpft sei:



Auch KÖNIGS [2]) hat auf die Analogien zwischen dem Anhydrid der Tetrahydro-α-Chinolylkarbonsäure mit dem Strychnin hingewiesen.

Das Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4$ enthält in seiner Formel um 2 (OCH_3) mehr als Strychnin, und es hat schon SHENSTONE [3]) darauf hingewiesen, daß es ein Dimethoxyl-Strychnin sein müsse, was durch die Sicherstellung zweier OCH_3-Gruppen im Brucin durch ZEISEL [4]) später bestätigt worden ist. Die von SONNENSCHEIN [5]) einst ausgesprochene Meinung, daß Brucin bei der Behandlung mit HNO_3 Strychnin gebe, ist durch unreine strychninhaltige Brucinpräparate verschuldet, und längst widerlegt.

Brucin und Strychnin geben eine Reihe bekannter schöner Farbenreaktionen, die zur Auffindung kleiner Mengen dieser Alkaloide verwendet werden können.

Eine der empfindlichsten Strychninproben ist die (allerdings von anderen Alkaloiden und sonstigen organischen Stoffen ebenfalls erhältliche) violette Färbung mit dem WENTZELschen Reagens [1 Teil $KMnO_4$: 200 H_2SO_4 [6])]. Vanadinschwefelsäure gibt eine rote Strychninreaktion [MANDELIN [7])]; Phenolcyankali und Ferricyankali Violettfärbung [DAVY [8])] Cersulfat und Schwefelsäure Blaufärbung [SONNENSCHEIN [9])]; Salpetersäure undetwas $KClO_3$ beim Erwärmen Rotfärbung mit Strychnin [BLOXAM [10])].

Brucin gibt die bekannte Rotfärbung mit konz. HNO_3 oder salpetriger Säure, auch mit anderen oxydierenden Substanzen, wie Mercuro-

1) LOEBISCH u. SCHOOP, Monatshefte Chem., Bd. VII, p. 75 (1886). — 2) W. KÖNIGS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 225 (1900). — 3) SHENSTONE, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 2740 (1884); Journ. chem. soc., Vol. XLIII, p. 101 (1883). — 4) ZEISEL, Monatshefte Chem., Bd. VI, p. 995 (1885). Über Brucin sodann MOUFANG u. TAFEL, Lieb. Ann., Bd. CCCIV, p. 24 (1899). — 5) SONNENSCHEIN, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 212 (1875). Widerlegung bei COWNLEY, Pharm. Journ. Tr., 1876, p. 841; SHENSTONE, ibid., 1877, p. 652; 1878, p. 154. — 6) Vgl. GUÉRIN, Journ. pharm. chim. (6), Tome XVII, p. 553 (1903). — 7) MANDELIN, Arch. Pharm., Bd. CCXXI, p. 606 (1883). — 8) N. DAVY, Just bot. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 122. — 9) SONNENSCHEIN, Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 631 (1870). — 10) BLOXAM, Chem. News, Vol. LV, p. 155 (1887); C. REICHARD, Chemik.-Ztg., Bd. XXVIII, p. 977 (1904).

nitrat [FLÜCKIGER[1])], Chromsäuregemisch [DRAGGENDORFF[2])]; ferner Rotfärbung mit Zinnchlorür [DRYER[3])], Selensäure und Salpetersäure [LINDT[4])].

Die Physiologie der Strychnosbasen ist noch wenig erforscht. LINDT bemühte sich zuerst, die Lokalisation der Alkaloide im Nux vomica-Samen ausfindig zu machen, doch ist seine Ansicht, daß die Zellmembranen Sitz der Alkaloide seien, wohl unzutreffend, wie denn auch die Untersuchungen von GEROCK und SKIPPARI[5]) ergeben haben, daß der Endospermzellinhalt Sitz der Alkaloide sei, und ein Teil der Basen in Fett gelöst vorkomme. Die übrigen Teile der Strychnosarten sind hinsichtlich ihrer Alkaloide und deren Physiologie noch kaum untersucht worden, und LOTSY erwähnte nur in gelegentlichen Bemerkungen, daß die bei den Cinchonenbasen darzulegenden Verhältnisse auch hinsichtlich der Bildung der Strychnosbasen in den Laubblättern Geltung haben dürften.

Mit den Curarealkaloiden beschäftigten sich bereits ROULIN und BOUSSINGAULT, HUMBOLDT, dann PELLETIER und PETROZ[6]), in neuerer Zeit TH. SACHS[7]) doch haben erst die Arbeiten von R. BOEHM[8]) die Kenntnisse von diesen Basen erheblicher gefördert. BOEHM fand in dem in Bambusröhren verpackten Handelscurare zwei Alkaloide, das Curin kristallisierbar, von der Zusammensetzung $C_{18}H_{19}NO_3$, in dem wahrscheinlich ein methoxylierter Chinolinkern anzunehmen ist, und das Tubocurarin $C_{19}H_{21}NO_4$, welches vielleicht ein Oxydationsprodukt der Methylammoniumbase des Curins darstellt. Das Alkaloid des in Flaschenkürbissen verpackten Handelscurare, welches hauptsächlich aus Str. toxifera Bth. gewonnen ist, nennt BOEHM Curarin; dasselbe wurde nur amorph erhalten und entspricht der Zusammensetzung $C_{19}H_{26}N_2O$. Das „Topfcurare“ des Handels endlich, als dessen Stammpflanze Str. Castelnaea Wedd. angesehen wird, enthält nach BOEHM drei Alkaloide, das kristallisierbare Potocurin $C_{20}H_{23}NO_3$, das Protocuridin, Kristalle von der Zusammensetzung $C_{19}H_{21}NO_3$, und das amorphe Protocurin $C_{19}H_{15}NO_2$. Im Korkgewebe von Curarerinden fand BOEHM nur Curin und Curarin.

Von den übrigen Loganiaceenalkaloiden sind nur die Basen aus dem Wurzelstock des Gelsemium sempervirens etwas näher untersucht, das Gelsemin $C_{24}H_{28}N_2O_4$ und das Gelseminin $C_{22}H_{25}(OH)N_2O_2$ (?)[9]). Nach SAYRE[10]) ist der Stamm der Pflanze alkaloidfrei, das Rhizom enthalt 0,2 Proz., die Wurzel 0,17 Proz. Alkaloide. Nach GÖLDNER[11]) ist im Gelsemin wahrscheinlich ein Chinolinkern anzunehmen, und auch die physiologischen Wirkungen sind strychninartige. Gar nicht näher gekannt sind die Alkaloide von Potalia amara Aubl. [HECKEL und HALLER[12])],

1) FLÜCKIGER, Arch. Pharm., Bd. CCIII, p. 403 (1875). — 2) DRAGGENDORFF, ibid., Bd. CCXII, p. 209 (1878). — 3) DRYER, Chem. News, Vol. XLVIII, p. 157 (1884). — 4) LINDT, Zeitschr. wiss. Mikr., Bd. I, p. 237 (1884). — 5) J. E. GEROCK u. F. J. SKIPPARI, Arch. Pharm., Bd. CCXXX, p. 555 (1892). — 6) ROULIN u. BOUSSINGAULT, HUMBOLDT, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXIX, p. 24 (1828); J. PELLETIER u. H. PETROZ, ibid., Tome XL, p. 213 (1829). — 7) TH. SACHS, Lieb. Ann., Bd. CXCI, p. 254 (1877). — 8) R. BOEHM, Sitz.-Ber. Sächs. Ges. Wiss. Leipzig, Bd. XXII, p. 201 (1895); Bd. XXIV, p. 1 (1897); Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, p. 660 (1898). — 9) Literatur: WORMLEY, Jahresber. Chem., 1870, p. 884; ROBBINS, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1182 (1876); DRAGGENDORFF, Arch. Pharm., Bd. CCXII, p. 202 (1878); SONNENSCHEIN, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1182 (1876); GERRARD, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. XIII, p. 641 (1883); THOMPSON, ibid., 1887, p. 805; GOELDNER u. SPIEGEL, Apoth.-Ztg., Bd. X, p. 113 (1895); L. SPIEGEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 1054 (1893); CUSHNY, ibid., p. 1725. — 10) SAYRE, Just bot. Jahresber., 1897, Bd. II, p. 47. — 11) GÖLDNER, Ber. pharm. Ges., Bd. V, p. 330 (1896). — 12) HECKEL u. HALLER, Journ. pharm. chim. (4), Tome XXIV, p. 247 (1876).

sowie die von BOORSMA[1]) gefundenen Alkaloide aus Spigelia anthelmia L., das amorphe, sehr toxische Spigeliin, und die Alkaloide verschiedener Fagraeaarten.

Alkaloide der Rubiaceen.

Am gründlichsten sind die Alkaloide der Gattungen Cinchona, Ladenbergia und Remija erforscht („Chinabasen"), wozu das wertvolle Chinin und seine ähnlich wirkenden Verwandten zählen. Schon FOURCROY und SEGUIN[2]) verdanken wir aufschlußreiche Arbeiten über die stark alkaloidhaltigen Rinden dieser Pflanzen, denen sich 1820 die Auffindung des Cinchonin und Chinin in jenen Rinden durch PELLETIER und CAVENTOU[3]) anreihte. In der Folge waren es vor allem die zahlreichen nebeneinander vorkommenden Basen in den Rinden der genannten Rubiaceengattungen, welche das Interesse der Chemiker festhielten, zumal der Alkaloidgehalt dieser Teile ein selten hoher ist und in guten Handelschinarinden mindestens 5 Proz. beträgt und bis 12 Proz. in kultivierten Cinchonarinden ansteigen kann. Das verschiedenartig zusammengesetzte Gemenge dieser Alkaloide in den einzelnen Rindensorten aufzuklären, war keine leichte Aufgabe, an deren Lösung sich viele Forscher beteiligten, von denen in erster Linie O. HESSE, SKRAUP, ARNAUD namhaft zu machen sind. Die meisten dieser Basen kristallisieren gut. Doch machte schon SERTÜRNER[4]) auf die Existenz „amorpher Chinabasen" aufmerksam, und man fand in neuerer Zeit [DE VRIJ[5]), daß diese amorphen Basen besonders in den jungen Zweigen als Begleiter der kristallisierbaren Basen auftreten, ja in den Blättern der Cinchonen ausschließlich vorzukommen scheinen. Chemisch sind diese Alkaloide fast gar nicht untersucht; um ihre physiologische Kenntnis hat sich besonders LOTSY[6]) verdient gemacht.

Von den kristallisierbaren Alkaloiden älterer Ast- und Stammrinden kennt man über 20, die in verschiedener Gruppierung bei den einzelnen Cinchoneenarten und Rassen vorkommen. In kurzer Übersicht handelt es sich um Basen

1. der Zusammensetzung $C_{19}H_{21}N_2(OH)$: Cinchonin; Cinchonidin
2. der Formel $C_{19}H_{24}N_2O$: Cinchotin, Cinchamidin, Cinchonamin
3. der Formel $C_{19}H_{20}N_2(OH)_2$: Cuprein
4. der Formel $C_{19}H_{24}N_2O_2$: Chinamin, Conchinamin
5. der Formel $C_{19}H_{26}N_2(OH)(OCH_3)$: Chinin, Chinidin
6. der Formel $C_{20}H_{26}N_2O_2$: Hydrochinin, Hydrochinidin
7. der Formel $C_{22}H_{26}N_2O_4$: Chairamin, Chairamidin, Conchairamin, Conchairamidin

---

1) S. Anm. 4, p. 282. — 2) FOURCROY, Ann. de chim., Tome XLVIII, p. 65 (1804); SÉGUIN, ibid., Tome XCI, p. 273 (1814). — 3) PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. chim. phys. (2), Tome XV, p. 289, 337 (1820); Schweigg. Journ., Bd. XXXII, p. 413 (1821); Bd. XXXIII, p. 62 (1821). Vgl. auch BADOLLIER, Ann. chim. phys. (2), Tome XVII, p. 273 (1821); ROBIQUET, ibid., p. 316; CALLAUD, PELLETIER, Berzelius' Jahresber., Bd. III, p. 172 (1824); BAUP, Ann. chim. phys. (2), Tome XXVII, p. 323 (1824); STOLTZE, Schweigg. Journ., Bd. XLIII, p. 457 (1825); HENRY F. u. PLISSON, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXV, p. 165 (1827). — 4) SERTÜRNER, vgl. HENRY u. DELONDRE, Schweigg. Journ., Bd. LX, p. 242 (1830). — 5) J. E. DE VRIJ, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 1076. — 6) J. P. LOTSY, Mededeel. uit s'Lands Plantentuin, Bd. XXXVI. Physiolog. Proeven genomen met Cinchona succirubra. I. Stuck: Waar wordt het Alkaloid gevormd? Batavia 1899.

8. der Formel $C_{28}H_{26}N_2O_4$: Aricin, Cusconin, Concusconin
9. andere China-Alkaloide : Homochinin $C_{39}H_{46}N_4O_4$, Diconchicin $C_{40}H_{46}N_4O_8$, Javanin u. a.

Einige dieser Alkaloide sind in ihrer Konstitution durch die eifrige Bearbeitung ihrer interessanten Abbauprodukte durch WEIDEL und SKRAUP, KÖNIGS, MILLER und ROHDE, sowie anderer Chemiker gänzlich oder nahezu gänzlich aufgeklärt, die Mehrzahl harrt aber noch genauerer Studien.

Das Cinchonin, eine der bestgekannten Basen und ein in den meisten Cinchona-, Ladenbergia-, Remijarinden verbreitetes Alkaloid, wurde schon von GERHARDT[1]) 1842 als Chinolinderivat erkannt, indem dieser Forscher daraus in der Kalieinwirkung Chinolin gewann, was späterhin mehrmals bestätigt wurde. KÖNIGS[2]) fand, daß es bei der Chromsäureoxydation γ-Chinolinkarbonsäure (Cinchoninsäure) liefert. Danach hatte man anzunehmen, daß das Cinchonin aus einem Chinolinring mit γ-ständiger Seitenkette bestehe; in letzterer ergab sich das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe:

$C_{10}H_{15}N(OH)$ (am γ-C des Chinolinrings, N)

Diese Seitenkette, „die zweite Hälfte des Cinchonins“, wurde besonders durch SKRAUP's[3]) Studien über die daraus ableitbare Cincholoiponsäure

$$NH\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \\ CH_2-CH\cdot COOH\end{matrix}\!\!>C<\begin{matrix}H\\CH_2\cdot COOH\end{matrix}$$

und Loiponsäure

$$NH<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \\ CH_2-CH\cdot COOH\end{matrix}>C<\begin{matrix}H\\COOH\end{matrix},$$

sowie durch die Darstellung des Merochinens

$$NH\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \\ CH_2-CH-CH=CH_2\end{matrix}\!\!>C<\begin{matrix}H\\CH_2\cdot COOH\end{matrix}$$

durch KÖNIGS[4]) verständlicher. Es haben die neueren Arbeiten von VON MILLER und ROHDE[5]) schließlich zu der auch von SKRAUP[6]) gestützten

1) GERHARDT, Lieb. Ann., Bd. XLIV, p. 279 (1842). Später: BUTLEROW u. WISCHEGRADSKY, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1253 (1878); OECHSNER DE CONINCK, Compt. rend., Tome XCIV, p. 87 (1882). — 2) KÖNIGS, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 97 (1879). — 3) ZD. SKRAUP, Monatshefte f. Chem., Bd. VII, p. 517; Bd. IX, p. 783; Bd. X, p. 39, 220; Bd. XVI, p. 159; Bd. XVII, p. 365 (1896); Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 12. — 4) KÖNIGS, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 900, 1501; Bd. XXVIII, p. 1986, 3143, 3148; Bd. XXX, p. 1326, 1332; Bd. XXXI, p. 2358. — 5) W. v. MILLER u. ROHDE, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 1187, 1279; Bd. XXVIII, p. 1056 (1895); Bd. XXXIII, p. 3214 (1900). — 6) SKRAUP, Monatsh. f. Chem., Bd. XXI, p. 879 (1901); Bd. XXIV, p. 291 (1903).

Auffassung geführt, daß dem Cinchonin folgendes Strukturbild zuzuschreiben sei:

```
                                  C·CH3
                                 /|
                           HC2  / |      CH·CH = CH2
        CH  C /CH2—   ——————|——C(OH)|
  CH      \C/    CH      CH2\         CH2
  CH        C    CH          \      /
        CH  N                   N
```

so daß also die „zweite Hälfte" des Cinchonin aus einem Piperidinring mit ungesättigter Seitenkette besteht. Doch ist die von MILLER und ROHDE gegebene Form noch nicht allgemein ohne Abänderung angenommen [1].

Vom Cinchonin ableitbar sind zwei wichtige andere Chinabasen: das p-Oxycinchonin oder Cuprein, und ein Methoxycinchonin: das Chinin. Aus Cinchonin ließen sich sehr zahlreiche künstliche Isomere erhalten.

Das in allen Chinarinden als Begleiter des Chinins vorkommende Cinchonidin, welches WINCKLER, sowie PASTEUR [2]) zuerst näher kennen lehrten, ist wahrscheinlich ein Stereoisomeres zum Cinchonin; man kann es durch Kochen mit Alkali und Amylalkohol in Cinchonin überführen [3]).

Cinchotin ist ein durch seine größere Widerstandsfähigkeit gegen $KMnO_4$ vom Cinchonin abtrennbares Alkaloid, welches nativ in der Rinde von Cinchonen und von Remija Purdieana Wedd. gefunden wird [4]). Man darf es als eine dem Cinchonin entsprechende gesättigte Base, welche in der Seitenkette keine Doppelbindung, sondern statt der Vinylgruppe Äthyl aufweist, ansehen:

```
                          CH3
                          /|
                           |     CH·CH2·CH3
        CH2————————   ——C(OH)|
      /\ /\                |
     |                     |
      \/\                  
         N                 N
```

Die Isomeren dieser Base, das Cinchamidin oder Hydrocinchonidin [HESSE [5])], sowie das von ARNAUD [6]) aus der Rinde von Ladenbergia pedunculata K. Schum. dargestellte, durch sein schwerlösliches Nitrat ausgezeichnete Cinchonamin sind hinsichtlich ihrer Beziehungen zu den übrigen Chinaalkaloiden noch nicht erforscht.

---

1) Vgl. PICTET u. WOLFFENSTEIN, Die Alkaloide, p. 316. — 2) WINCKLER, Rep. d. Pharm., Bd. LXXXV, p. 392 (1848); L. PASTEUR, Pogg. Ann., Bd. XC, p. 498 (1853). — 3) KÖNIGS u. HUSMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 2185 (1896). — 4) Über Cinchotin: CAVENTOU u. WILLM, Lieb. Ann., Suppl.-Bd. VII, p. 247 (1870); HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCC, p. 42; SKRAUP, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1516 (1878); C. FORST u. CHR. BÖHRINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 436, 1266 (1881); Bd. XV, p. 519 (1882). — 5) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 1683 (1881); Lieb. Ann., Bd. CCXIV, p. 1. — 6) ARNAUD, Compt. rend., Tome XCIII, p. 593 (1881); Tome XCVIII, p. 1488 (1884); Tome XCVII, p. 174 (1883); ELLRAM, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 182.

Das Cuprein stellt ein Hydroxyderivat des Cinchonins dar. Wie PAUL und COWNLEY[1]) nachwiesen, kommt es als Chininverbindung in der Rinde von Ladenbergia pedunculata vor. HESSE[2]) hatte diese Verbindung früher als „Homocinchonin" beschrieben. GRIMAUX[3]) und dessen Mitarbeiter haben gezeigt, daß ein OH Phenolcharakter hat und augenscheinlich im Chinolinring in p-Stellung vorhanden ist; es wäre Cuprein mithin p-Oxycinchonin:

CH_3

$CH \cdot CH = CH_2$

OH CH_2— —C·OH

N

Durch GRIMAUX' Arbeiten wurde auch gezeigt, daß das Chinin ein Methoxylderivat des Cupreins ist. Cuprein gibt wie Chinin die smaragdgrüne Färbung mit Chlor und Ammoniak („Thalleiochinprobe"), seine Salzlösungen zeigen jedoch keine Fluoreszenz.

Die beiden um 2 H mehr als Cuprein enthaltenden isomeren Basen Chinamin und Conchinamin sind in ihrer Konstitution noch nicht aufgeklärt. Sie scheinen in Cinchonarinden verbreitet zu sein [OUDEMANS, HESSE[4])]; vielleicht sind sie hydrierte Cupreinderivate.

Das wichtige Chinin bildet sehr häufig das Hauptalkaloid der älteren Cinchonarinden, auch bei Ladenbergia pedunculata („China cuprea"), und ist durch eine Reihe sehr merkwürdiger chemischer und physiologischer Eigenschaften ausgezeichnet. Seine Salzlösungen fluoreszieren sehr stark blau [man kann mittelst Magnesiumlicht die Fluoreszenz noch bei größter Verdünnung und trotz störender Färbungen wahrnehmen[5])]; sein Jodsulfat ist der durch sein äußerst starkes Polarisationsvermögen bekannte „Herapathit"; mit Ammoniak und Chlor (besser noch Brom) treten noch in größter Verdünnung schöne Farbenreaktionen auf: „Thalleiochinprobe", welche in vielen Modifikationen beschrieben worden ist[6]). Chinin ist intensiv bitter schmeckend, ein äußerst starkes Plasmagift, und durch seine lähmende Wirkung auf das „Wärmezentrum" des Säugetiergehirns ausgezeichnet. Seine wichtigsten Anwendungen sind die als Antipyretikum und die als Prophylaktikum gegen die Malariainfektion. Chinin ist eine zweisäurige und bitertiäre Base, welche eine OH- und eine OCH_3-Gruppe besitzt; es spaltet, mit Salzsäure auf 140° erhitzt, Chlormethyl ab und liefert das mit Cuprein isomere Apochinin, welches auch aus Cuprein erhalten werden kann.

---

1) PAUL u. COWNLEY, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. XV, p. 221, 401 (1881); HOWARD u. HODGKIN, Journ. chem. soc., Vol. XLI, p. 66 (1882). — 2) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 854 (1882); Lieb. Ann., Bd. CCXXV, p. 95 (1884); Bd. CCXXVI, p. 240 (1884); Bd. CCXXX, p. 55 (1885). — 3) GRIMAUX u. ARNAUD, Compt. rend., Tome CXII, p. 766, 1364; Tome CXIV, p. 548, 672 (1891); GRIMAUX, LABORDE u. BOURRU, ibid., Tome CXVIII, p. 1303 (1894). — 4) OUDEMANS, Lieb. Ann., Bd. CXCVII, p. 48 (1879); HESSE, ibid., Bd. CXCIX, p. 133 (1879); Bd. CCVII, p. 288 (1881); OUDEMANS, ibid., Bd. CCIX, p. 38 (1881); HESSE, ibid., p. 62; Ber. chem. Ges., Bd. V, p. 265 (1872). — 5) Vgl. G. DENIGÈS, Journ. pharm. chim. (6), Tome XVII, p. 505 (1903). — 6) Literatur: G. VULPIUS, Pharm. Centralhalle, 1886, p. 280; HYDE, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 1074; POLLACCI, Pharm. Post, Bd. XXXI, p. 509 (1898).

Die Methoxylgruppe ist, wie die Forschungen über die Chininstruktur ergeben haben[1]), im Chinolinring in Parastellung anzunehmen. Die Chininkonstitutionsformel wird demgemäß geschrieben als:

```
                         CH3
                          |
                          |  CH·CH = CH2
CH3O CH2 ─────────── C(OH)|
                          |
        N                 N
```

unter Zugrundelegung des Cinchoninschemas von v. MILLER und ROHDE, welches aber nicht als das einzige mögliche angesehen werden kann.

Chininsulfat mit dem gleichen Volumen Chlorwasser und Ferrocyankaliumlösung (welche heiß gesättigt hergestellt ist, und nach dem Abkühlen mit konzentriertem Ammonkarbonat bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt wurde) läßt eine Rotfärbung erkennen, welche sodann in Grün umschlägt [VOGEL[2])]. Mit H_2O_2 und $CuSO_4$ gekocht, gibt Chinin, ähnlich wie Aloin, eine Rotfärbung, die in Blau übergeht [HIRSCHSOHN[3])]. Das natürlich vorkommende Chinidin ist ein Stereoisomeres zum Chinin[4]).

Wahre Hydroderivate des Chinins scheinen das Hydrochinin und Hydrochinidin zu sein, Alkaloide, welche von HESSE und FORST und BÖHRINGER[5]) näher beschrieben worden sind.

Die übrigen Alkaloide der Chiningruppe sind wenig bekannt. Relativ weit verbreitet ist hiervon das Dicinchonin $C_{38}H_{44}N_4O_2$ (?), welches HESSE[6]) besonders bei Cinch. „rosulenta" und dünnen Zweigen von succirubra fand. Das in manchen Chinarinden gefundene Paricin [HESSE[7]) gab es von „cortex chinae pallida" an], hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_2O$ und ist mit konzentrierter Salpetersäure fällbar. Das Javanin $C_{25}H_{26}N_2O_4$ erhielt HESSE[8]) aus javanischer Calisayarinde. In der „Cuscorinde" von Cinch. Pelletierana ist ein eigentümliches Alkaloidgemenge gefunden worden. PELLETIER[9]) konstatierte darin bereits das Aricin $C_{23}H_{26}N_2O_4$. HESSE[10]) fand außerdem darin ein isomeres Alkaloid, das Cusconin, sodann das Cusconidin, Cuscamin und Cuscamidin. Eine weitere Reihe anderer Chinabasen ergab in den

1) Vgl. die für Cinchonin unter Anm. 5 u. 6, p. 323 angeführte Literatur. GERHARDT, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVIII, p. 65 (1843) gewann Chinolin bei der Destillation von Chinin mit Alkali. — 2) VOGEL, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1888 (1883). — 3) E. HIRSCHSOHN, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 540. — 4) HENRY u. DELONDRE, Journ. pharm. (2), Vol. XIX, p. 623; Vol. XX, p. 157 (1833); PASTEUR, Compt. rend., Tome XXXII, p. 110; Tome XXXVI, p. 26; Tome XXXVII, p. 110 (1853); HESSE, Lieb. Ann., Bd. CXLVI, p. 357; Bd. CLXVI, p. 232; Bd. CCV, p. 318; Bd. CCXLIII, p. 131; Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 2149 (1877); Lieb. Ann., Bd. CXCII, p. 189 (1878); FORST und BÖHRINGER, Ber., Bd. XIV, p. 1954 (1881). — 5) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCXLI, p. 255; Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 856; Bd. XXVIII, p. 1298; FORST u. BÖHRINGER, ibid., Bd. XIV, p. 1955 (1881); Bd. XV, p. 519, 1656. — 6) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCXVII, p. 153 (1885). — 7) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 232 (1870); Bd. X, p. 2160 (1877) (von WINCKLER 1845 entdeckt). — 8) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 2162 (1877). — 9) PELLETIER, Schweigg. Journ., Bd. LXVII, p. 80 (1833); MOISSAN u. LANDRY, Compt. rend., Tome CX, p. 469 (1890). — 10) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CC, p. 302 (1880); Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 742 (1876); Lieb. Ann., Bd. CLXXXV, p. 296 (1877).

Untersuchungen HESSES[1]) die Rinde von Remija Purdieana Wedd., die außer Cinchonin und Cinchonamin noch das Concusconin, Chairamin, Conchairamin, Chairamidin und Conchairamidin aufwies, von der Zusammensetzung $C_{22}H_{26}N_2O_4$. Eine Reihe weiterer Alkaloide sind noch der Bestätigung bedürftig, so das von DRYGIN[2]) angegebene Cinchonichin und Chinichin, das von WHIFFEN[3]) für China cuprea beschriebene Ultrachinin, das „Cinchonovatin" von MANZINI[4]), das angeblich flüssige Cincholin von HESSE[5]) u. a.

Über die quantitativen Methoden zur Ermittlung des Gesamtalkaloidgehaltes der Chinarinden sowohl als zur Bestimmung des Chiningehaltes derselben existiert eine außerordentlich umfangreiche Literatur, die aber hier nicht ausführlich berücksichtigt werden kann. Gute Methoden zur Bestimmung der Gesamtalkaloide gibt es, wie die kritischen Zusammenstellungen von SWAVING, SHIMOYAMA, HILLE[6]) zeigen, in Menge, wenn auch nicht alle genauen Methoden frei von Umständlichkeit genannt werden können. Eine Reihe von Verfahren bedient sich des Auskochens des vorher mit Kalkmilch innig gemischten Rindenpulvers mit 90-proz. Alkohol [H. MEYER, FLÜCKIGER, SCHACHT[7])]; das viel angewendete Verfahren von PROLLIUS[8]) besteht darin, daß man 5 Teile Rindenpulver mit einem Gemenge von 88 Teilen Äther, 4 Teilen NH_3, 8 Teilen Alkohol erschöpft. DE VRIJ[9]), welcher ursprünglich die Rinde mit Salzsäure extrahierte, modifizierte das Ammoniakverfahren dahin, daß 40 g Rindenpulver mit 200 g der obigen Ammoniak-Ätheralkoholmischung in einer verschlossenen Flasche 2 Stunden geschüttelt wird, worauf man einen aliquoten Teil entnimmt, den Ätheralkohol abdestilliert, den Rückstand mit Natronlauge alkalisch macht und mit Chloroform ausschüttelt; der in Chloroform übergehende Teil wird als Gesamtalkaloidgehalt der Rinde gewichtsanalytisch bestimmt. LENZ[10]) schlug vor, das Rindenpulver mit Chloralhydrat zu extrahieren, woran er die Ausschüttelung mit Chloroform und Äther anschließt; man soll so sehr reine Alkaloidpräparate erhalten.

Die speziell für die Chininbestimmung ausgearbeiteten Methoden hat in neuester Zeit HILLE übersichtlich zusammengestellt; genaue Methoden sind die Herapathitmethode von DE VRIJ[11]), das Oxalatverfahren von SHIMOYAMA und die SCHMIDTsche[12]) Tartratmethode; unter gewissen Bedingungen kann man auch polarimetrische Chininbestimmungen genau anstellen. Chinin und Cinchonin führende Rinden entwickeln beim Erhitzen im trockenen Reagierglase rotviolette Dämpfe [Reaktion von GRAHE[13])]. BEHRENS[14]) hat gezeigt, daß man mikrochemische Methoden mit Vorteil bei der Analyse des Chininbasengemisches be-

---

1) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCXXV, p. 211 (1884). — **2**) DRYGIN, Chem. Centr., 1878, p. 622; Just bot. Jahresber., 1880, Bd. I, p. 364. — **3**) W. G. WHIFFEN, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 379 (1882). — **4**) J. MANZINI, Ann. chim. phys. (3), Tome VI, p. 127 (1842). — **5**) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 854 (1882). — **6**) M. A. SWAVING, Dissert. Erlangen, 1885; SHIMOYAMA, Arch. Pharm., Bd. CCXXII, p. 695; Bd. CCXXIII, p. 81 (1885); W. HILLE, ibid., Bd. CCXLI, p. 54 (1903). — **7**) H. MEYER, Arch. Pharm., Bd. CCXX, p. 721 (1882); FLÜCKIGER, Zeitschr. analyt. Ch., Bd. XXI, p. 467; SCHACHT, ibid., p. 468 (1882). — **8**) PROLLIUS, Arch. Pharm., 1881, J. BIEL, Just bot. Jahresber., 1883, Bd. I, p. 85. — **9**) DE VRIJ, Nieuw. Tijdschr. Pharm., 1880, p. 17; Chem. Centr., 1882, p. 522. — **10**) W. LENZ, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXXVIII, p. 141 (1899). — **11**) DE VRIJ, Amer. journ. Pharm. (4), Vol. VI, p. 126 (1876); Arch. Pharm., Bd. CCXIV, p. 181 (1879). — **12**) J. H. SCHMIDT, Chem. Centr., 1892, Bd. II, p. 946. — **13**) GRAHE, Jahresber. Chem., 1858, p. 631. — **14**) BEHRENS, Rec. trav. chim. P.-B., Tome XIII, p. 1 (1894); Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 106. Vgl. auch GODDEFROY, Arch. Pharm., Bd. CCXI, p. 515 (1877).

nutzen kann. Über maßanalytische Bestimmungsmethoden haben EKROOS, sowie MESSNER[1]) Mitteilungen gemacht. In chemischer Hinsicht sei noch auf die interessanten thermochemischen Untersuchungen von BERTHELOT und GAUDECHON[2]) über die Chininbasen hingewiesen.

In mehreren eingehenden analytischen Untersuchungen von HOWARD, PAUL, MOENS, JOBST und anderen Chinologen wird bezüglich der Alkaloidverteilung in der Rinde der Äste, des Stammes und der Wurzel verschiedener Cinchoneen ein anschauliches Bild entworfen. In den verschiedenen Teilen von Cinch. succirubra von Darjeerling fand HOWARD[3]) folgende Zahlen für den Alkaloidgehalt in Prozenten der Trockensubstanz resp. der Gesamtbasen.

	Gesamtbasen	Chinin	Chinidin	Cinchonidin	Cinchonin	Amorph
Äste	3,3	23,5	0,6	25,3	19,4	31,2
Stamm	5,5	20,2	0,6	23,6	32,8	22,8
Wurzel	7,6	11,5	2,9	19,9	47,3	18,4
Wurzelfasern	2,0	13,0	11,4	11,7	46,7	17,2

Für verschiedene auf Jamaika kultivierte Cinchonaarten teilte PAUL[4]) folgende analytische Ergebnisse mit (alle Zahlen beziehen sich auf Prozente der Trockensubstanz der Rinde).

		Chinin	Chinidin	Cinchonidin	Cinchonin	Amorph	Gesamtbasen
C. officinalis	Stammrinde	3,74	0,04	1,77	0,23	0,3	6,08
	Zweigrinde	1,08	Spur	0,37	0,60	0,2	2,25
	Wurzelrinde	2,90	1,01	0,67	4,60	0,58	9,76
S. succirubra	Stammrinde	2,04	0,13	2,58	2,45	0,5	7,70
	Zweigrinde	0,78	—	0,47	0,23	0,29	1,77
	Wurzelrinde	1,76	0,34	1,39	4,40	0,9	8,79
C. Calisaya	Stammrinde	0,34	0,23	0,82	0,82	1,80	4,01
	Zweigrinde	—	—	—	—	—	1,30
	Wurzelrinde	Spur	4,07	0,45	1,80	0,65	6,97
C. micrantha	Stammrinde	1,13	0,3	0,67	3,24	0,68	6,02
	Zweigrinde	0,43	—	0,28	0,60	0,50	1,81

Es soll im allgemeinen bestätigt sein, daß der Gehalt an Gesamtalkaloiden in der Wurzelrinde am größten ist, und der relativ bedeutendste Chiningehalt in der Stammrinde gefunden wird. Die spezifischen und Standortsunterschiede bedingen, wie die vorhandenen Untersuchungen lehren, oft sehr erhebliche Differenzen in der Menge und in der Zusammensetzung des vorhandenen Alkaloidgemisches. Ohne auf die große Zahl der vorhandenen Analysen von Handelschinarinden[5]) näher einzugehen, seien nur Analysenergebnisse von javanischen Rinden von JOBST[6]) bezüglich Gehalt an Gesamtalkaloiden, Chinin und Cinchonidin namhaft gemacht:

	In Prozenten der Trockensubstanz							
Cinchona	Calisaya	Calisaya	Calisaya	officinalis	Hasskarliana	Pahudiana	succirubra	caloptera
Gesamtbasen	3,89	5,75	7,24	3,62	2,46	1,19	5,73	2,77
Chinin	0,78	2,35	5,57	2,21	1,06	0,47	1,12	0,73
Cinchonidin	0,03	1,56	Spur	0,78	0,66	0,34	3,10	0,10

1) EKROOS, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, Heft 5 (1898); J. MESSNER, Zeitschr. angew. Chem., Bd. XVI, p. 444 (1903). — 2) BERTHELOT u. GAUDECHON, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 128, 181 (1903). — 3) D. HOWARD, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. VIII, p. 1 (1877). — 4) B. H. PAUL, Pharm. Journ. (3), Bd. XIII, p. 897 (1883). — 5) Vgl. hierzu z. B. HUSEMANN u. HILGER, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., p. 1409; STÖDER, Arch. Pharm., Bd. CCXIII, p. 243 (1878); FLÜCKIGER, Die Chinarinden (1883); HOWARD, Pharm. Journ. (3), Bd. IX, p. 140 (1878). — 6) J. JOBST, Ber. chem. Ges., Bd. VI, p. 1129 (1873).

Nach GARKOM[1]) steigt in javanischen Rinden der Alkaloidgehalt bei Succirubra bis auf 9—16,3 Proz., in anderen Rinden auf 10—12 Proz., bei Ledgeriana bis 11,9 Proz.

Die Einwirkung der Bastardierung auf die Alkaloidproduktion prüfte für einige Fälle HOOPER[2]). Remija bicolorata enthält nach HOGDKIN[3]) 0,255 Proz. Chinin, 0,05 Proz. Chinidin, 0,06 Proz. Cinchonidin und Cinchonin und 0,39 Proz. amorphe Alkaloide.

Bekannt ist der Alkaloidreichtum der nach Abtragung der Rinde aus dem erhalten gebliebenen Cambium neu entstehenden Schichten (renewed bark), doch findet nach VAN LEERSUM[4]) nicht bei allen Cinchonen Vermehrung des Alkaloidgehaltes in der neugebildeten Rinde statt. Auch ist die Jahreszeit nach mehrfachen Mitteilungen von Einfluß auf den Alkaloidgehalt der Rinde; HOOPER[5]) fand die Rinde von C. officinalis im März am alkaloidreichsten; DE VRIJ gibt an, daß C. succirubra während der Regenzeit und am Schlusse derselben am meisten Alkaloide führe. Alle Alkaloide liegen nach DE VRIJ[6]) als chinagerbsaure Salze vor. Der Sitz der Alkaloide ist nicht so das Parenchym der Phloemschicht, sondern noch mehr die äußeren Parenchymlagen der Rinde (DE VRIJ), was auch FLÜCKIGER und TSCHIRCH[7]) bestätigten; in den trockenen Rinden, woselbst der Zellinhalt zum Teil durch Adsorption von den Membranen festgehalten wurde, erhält man auch in den Membranen die Alkaloidreaktionen. Die Siebröhren sind nach LOTSY[8]) alkaloidfrei, ebenso nach CHARPENTIER[9]) die Milchsaftbehälter der Rinde. LOTSY gibt an, daß die grünen Rindenparenchymzellen festes amorphes Alkaloid als Inhalt der Zellen führen, während in den jungen Geweben des Vegetationspunktes gelöste Alkaloide vorkommen; übrigens sind nach LOTSY die allerjüngsten Gewebe der Sproßscheitel, sowie das Cambium selbst alkaloidfrei; dasselbe gilt von den jungen Wurzeln. MOENS[10]) fand, daß die Stammrinde in verschiedenen Höhen des Baumes nicht gleichviel Alkaloide führt. Einem 6 m hoher Succirubrastamm wurde ein ebenso langer Rindenstreifen entnommen und der letztere in sechs gleichlange Stücke zerlegt; von unten nach oben folgend, enthielten diese Teilstücke an Alkaloiden: 7,23, 7,55, 7,01, 6,38, 5,89,4,49 Proz., so daß der Alkaloidgehalt nach der Wurzel zu allmählich zunimmt. Auch VAN LEERSUM berichtete über ähnliche Erfahrungen.

Im Holz der Chinabäume findet sich ebenfalls, allerdings viel weniger, Alkaloid. Nach HOWARDS Zitat fand BROUGHTON sogar in älterem Kernholze 0,1 Proz. Chinin. HOWARD[11]) selbst fand im Wurzelholze von Succirubra 0,41 Proz. Chinin und Cinchonidin, im Stammholze 0,13 Proz. und 0,257 Proz. Gesamtalkaloide; ähnliche Zahlen gab DE VRIJ.

1) GARKOM (1874). — 2) HOOPER, Pharm. Journ. Bd. XIX, p. 296 (1889). — 3) HODGKIN, Pharm. Journ., 1884, p. 217. — 4) P. VAN LEERSUM, Just bot. Jahresber., 1897, Bd. II, p. 56. — 5) HOOPER, Pharm. Journ. (3), Bd. XVIII, p. 288 (1888). — 6) DE VRIJ, Journ. pharm. chim. (4), Tome XXVIII, p. 324 (1878). — 7) TSCHIRCH, Bot. Centr., Bd. XXXII, p. 94 (1887); Tagebl. Naturforschervers. Wiesbaden, p. 94 (1887); FLÜCKIGER, Just Jahresber., 1876, Bd. II, p. 82. Ferner auch MÜLLER, Jahrb. wissensch. Bot., 1869, p. 33; CARLES, Journ. pharm. chim., Tome XVI, p. 22 (1873). — 8) LOTSY, Just bot. Jahresber., 1899, Bd. II, p. 45; Bot. Centr., Bd. LXXXV, p. 113 (1901). — 9) J. B. CHARPENTIER, Botan. Centr., Bd. LXXXVII, p. 389 (1901). Unzutreffende ältere Angaben über die Lokalisation der Chinabasen bei WEDDELL, Histoire natur. des Quinquinas (1849) p. 25; WIGAND, Bot. Ztg., 1862, p. 137. — 10) MOENS, De Kinacultuur in Azië, Batavia 1882. — 11) HOWARD, The Quinology of the East India plantations (1869), p. 12.

Auskristalliert in den Zellen, wie früher mehrfach angegeben worden ist, finden sich die Chinaalkaloide nirgends.

Nach MOENS sind Blüten, Früchte und Samen der Cinchonen alkaloidfrei. BROUGHTON gibt von den Früchten Spuren von Alkaloiden an, LOTSY auch von den Blütenorganen (Pollen).

Sehr spärlich sind in den Kotyledonen der Keimlinge Alkaloide enthalten.

Die Laubblätter aber führen nach den übereinstimmenden Berichten von HAPPERSBERGER, HOWARD, MOENS, DE VRIJ, LOTSY relativ viel Alkaloide, doch konnte keiner der Untersucher kristallinische Präparate der Blattalkaloide darstellen, so daß die Zusammensetzung des Basengemisches in den Blattzellen wohl eine ganz andere sein muß, als im Rindenparenchym. Insbesondere hat DE VRIJ [1]) darauf aufmerksam gemacht, daß das „Chinoidin" SERTÜRNERS, wie dieser Forscher die amorphen Basen nannte, in jungen Pflanzen und Blättern dominiert. Das mittlere Molekulargewicht dieser Alkaloide beträgt nach DE VRIJ 238. Die Alkaloidmenge wird zu 0,62—1,31 Proz. angegeben (VRIJ, HOWARD).

Die Lokalisation der Blattalkaloide wurde auf mikrochemischem Wege durch LOTSY [2]) eingehend untersucht. Von den zahlreichen anwendbaren Alkaloidreagentien war Jodjodkaliumlösung eines der bequemsten Mittel, um die Alkaloide in den Blattzellen festzustellen. Während in der Epidermis keine Alkaloide vorkommen, ist die chlorophyllfreie Hypodermis sehr reich an Chinabasen. In unentwickelten Blättern ist das Mesophyll alkaloidfrei; erwachsene Blätter führen in Pallisaden- wie Schwammparenchym Alkaloide. Auch die am Stammgrunde sich im Dunklen entwickelnden Wassertriebe haben alkaloidhaltige Blätter. Die Jahreszeit hat Einfluß auf den Alkaloidreichtum, indem während der trockenen Periode (Ostmonsun) oft Alkaloide nicht nachzuweisen sind. Das zentrale Gewebe der Knospenschuppen enthält ebenfalls Alkaloide.

DE VRIJ äußerte 1896 zuerst die Vermutung, daß die Bildungsstätte der Chinaalkaloide in den Laubblättern zu suchen sei, wo eine oder mehrere amorphe Basen entständen, welche unter weiteren Veränderungen im Stoffwechsel als Material für die Ablagerungen kristallisierbarer Alkaloide in der Rinde dienten. LOTSY [3]) suchte diese Hypothese 1898 durch eingehende Experimentaluntersuchungen zu stützen, die allerdings leider noch der nötigen quantitativ-analytischen Grundlagen entbehren. LOTSY teilte die zu untersuchenden Blätter in zwei Längshälften, wovon die eine das Kontrollmaterial vor dem Versuche lieferte. Die Blätter wurden in sehr kleine Stückchen geschnitten, mit salzsaurem Alkohol extrahiert, das Extrakt hiervon eingedunstet, mit Wasser aufgenommen, filtriert, sodann mit Kalilauge alkalisch gemacht, mit Chloroform ausgeschüttelt und das Chloroform eingedunstet; der Rückstand wurde in salzsäurehaltigem Wasser aufgelöst und die Intensität der in solchen Proben mit KOH entstehenden Niederschläge nur schätzungsweise verglichen. Dabei ist natürlich zu berücksichtigen Alter und Trockensubstanzmenge der Blätter, indem bei gleichem Ausfalle der obigen Probe ein 3 g wiegendes ausgewachsenes Blatt weniger prozentischen Alkaloidgehalt besitzt, als ein junges 0,25 g wiegendes Blatt. LOTSY

1) DE VRIJ, Chem. Cent., 1892, Bd. II, p. 527. — 2) LOTSY, De Localisatie van het Alcaloid in Cinchona Calisaya, Ledgeriana en in C. succirubra. Mededeel. van de Laboratoria des Gouvernements Kina onderneming No. I, Batavia 1898 (Atlas von 20 Tafeln). — 3) LOTSY, Mededeeling uit s'Lands Plantentuin, Vol. XXXVI. Physiolog. Proeven genomen met Cinchona succirubra. I. Stuck: Waar wordt het Alkaloid gevormd? Batavia 1899. Vgl. auch E. SCHAER, Ber. pharm. Ges., 1900, p. 124.

berechnet, daß bei einem ausgewachsenen Succirubrabaum, damit das schließlich in der Rinde vorhandene Alkaloidquantum von etwa 700 g zur Ablagerung kommt, täglich aus den Blättern etwa 0,210 g Alkaloide geliefert werden müssen. In Wirklichkeit führt die Gesamtmasse des Laubes eines Chinabaumes bedeutend mehr Alkaloide, und es könnten nach LOTSY bei einem Baume mit 10000 Blättern mit einem Alkaloidgehalt von 0,1 Proz. jährlich fast 2000 g in den Stamm einwandern. Im Stamme finden wir also wohl nicht das gesamte formierte Alkaloid wieder.

Daß das Alkaloid der Blätter während 12 Nachtstunden gänzlich verschwinden kann, wurde zwar durch einige Versuche LOTSYS gezeigt, doch findet die Entleerung nicht in allen Fällen und nicht regelmäßig statt. Da überdies nicht täglich die theoretische Quantität Alkaloide in den Blättern gebildet wird, gelangt das Alkaloid nicht stets in gleichem Strome in den Stamm. Umsetzungen der Alkaloide in den Blättern sind ebenfalls denkbar. Daß aber die Verminderung des Alkaloidgehaltes der Blätter während der Nacht auf einer Abfuhr dieser Stoffe in den Stamm und nicht auf einem Verbrauche derselben im Blatte selbst beruht, konnte LOTSY durch Versuche mit abgeschnittenen Blättern zeigen.

Wenn abgeschnittene Cinchonablätter im Dunklen auf Wasser oder Zuckerlösung schwammen, so wurde auch nach Monatsfrist kein Verschwinden der Alkaloide erreicht; auch im Lichte nahmen solche Versuche keinen anderen Verlauf: es können sich also nur Blätter im Zusammenhange mit dem Stamm entleeren. Dagegen können alkaloidfreie Blätter auch im abgetrennten Zustande im Lichte auf Wasser schwimmend, oder auf sehr verdünnter Salmiaklösung, binnen wenigen Tagen Alkaloide neu bilden.

Dies sind die wesentlichen Stützen für die Ansicht, daß die Bildungsherde der Cinchonabasen in den Laubblättern zu suchen sind und die Rindenalkaloide nur Umsetzungsprodukte der in irgend einer Form aus den Blättern herabgelangten Basen seien. Eine Stütze findet diese Ansicht auch darin, daß die Blattstiele reich an Alkaloiden zu sein pflegen, daß ferner der primäre Phloemteil der Zweige sehr reich an Basen ist, während das primäre Phloem der Wurzeln alkaloidarm, die Rindenteile der Wurzeln aber an Alkaloiden sehr reich sind.

Man könnte vermuten, daß die in einigen demselben Tribus angehörigen Rubiaceen vorgefundenen wenig bekannten Alkaloide mit den Cinchoninbasen verwandt sind, doch wird für das Hymenodictyonin aus der Rinde des indischen Hymenodictyon excelsum (Roxb.) Wall. von NAYLOR[1]) angegeben, daß es ein sauerstofffreies Alkaloid der Zusammensetzung $C_{23}H_{40}N$ sei, und auch für das Crossopterin von HESSE[2]) aus der Rinde von Crossopteryx Kotschyana Fenzl haben sich Beziehungen zu den Chinabasen nicht ergeben. Nach GILG und SCHUMANN[3]) stammt sodann die alkaloidhaltige „Yohimbe"-Rinde des Handels von einer Rubiacee aus der Verwandtschaft der Cinchonen (Corynanthe Yohimbe K. Schum.). Auch die Corynantheblätter sind nach THOMS[4]) alkaloidführend. Die Alkaloide der Rinde, von denen nach SIEDLER[5])

1) W. NAYLOR, Pharm. Journ. (3), Vol. XIV, p. 311 (1883); 1884, p. 195; Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 2771; Bd. XVII, p. 493 (1884). — 2) O. HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1547 (1878). — 3) E. GILG, Ber. pharm. Ges., Bd. XI, p. 212 (1901); GILG u. SCHUMANN, Notizblatt botan. Gart. Berlin, 1901. — 4) H. THOMS, Ber. pharm. Ges., Bd. VII, p. 279 (1897). — 5) P. SIEDLER, Verhandl. Naturforsch. Ges. Karlsbad, 1902, Bd. II (2), p. 666; Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1215.

mindestens vier zu unterscheiden sein sollen, sind noch wenig bekannt. SPIEGEL [1]) stellte ein Yohimbin $C_{22}H_{30}N_2O_4$ und ein Yohimbenin genanntes Alkaloid aus der Rinde dar. Yohimbin enthält eine Methoxylgruppe und ist nach WINZHEIMER [2]) der Ester der Yohimboasäure mit Methylalkohol, aus welchen das Alkaloid auch synthetisch rekonstruiert werden kann.

Manche Rubiaceenalkaloide sind noch ganz fraglich, wie das Cephalanthin [3]) aus Cephalanthus occidentalis L., und das weder von HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN [4]) noch von BOORSMA [5]) wiedergefundene „Doundakin“ von Sarcocephalus esculentus Afz. Von Pogonopus febrifugus Benth. soll die Rinde stammen, von der ARATA und CANZONERI [6]) ihr Alkaloid Moradein beschrieben. Zweifelhaft ist endlich das Aribin von RIETH [7]), welches angeblich die Zusammensetzung $C_{23}H_{20}N_4$ (?) hat und vielleicht der Rinde von Sickingia rubra K. Sch. (Arariba rubra Mart.) entstammt.

Etwas bessere Kenntnisse sind nur noch bezüglich der Alkaloide im Rhizom der Uragoga Ipecacuanha (W.) Baill. vorhanden, aus welchem bereits PELLETIER und MAGENDIE [8]) 1817 eine Base darstellten, welche sie Emetin nannten. In neuester Zeit konnten PAUL und COWNLEY [9]) zeigen, daß außerdem noch zwei Alkaloide in kleiner Menge vorhanden sind, das Cephaelin und Psychotrin. Brasilianische Ipecacuanha enthält nach diesen Autoren 1,45 Proz. Emetin, 0,52 Proz. Cephaelin, 0,04 Proz. Psychotrin; kolumbische Ipecacuanha enthielt 0,89 Proz. Emetin, 1,25 Proz. Cephaelin und 0,06 Proz. Psychotrin. Letztere Droge dürfte übrigens von einer anderen Rubiacee (Richardsonia brasiliensis Gomez oder einer Psychotria?) abstammen, und das Emetin dürfte bei einer Anzahl von Rubiaceen zu finden sein [10]); bemerkenswert ist das von VAUQUELIN und TANNAY [11]) bereits konstatierte Vorkommen des Emetins bei Hybanthus (Jonidium) Ipecacuanha (L.) Taub., aus der Familie der Violaceen. Sonstige Befunde über Emetin sind noch nicht bekannt.

Das Emetin wurde nur als amorphes Präparat von der Zusammensetzung $C_{30}H_{40}N_2O_5$ erhalten; seine Salze kristallisieren. Mit etwas Chlorkalk und Essigsäure vermischt gibt Emetin eine lebhaft gelbe Färbung [POWER [12])]. Die Konstitution der Base ist noch nicht aufge-

1) L. SPIEGEL, Chem.-Ztg., Bd. XX, p. 970 (1896); Bd. XXI, p. 833; Bd. XXIII, p. 59 (1899); Apoth.-Ztg., Bd. XII, No. 81 (1897); Chem.-Ztg., Bd. XXIII, No. 7 (1899); Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 169 (1903); Ber. pharm. Ges., Bd. XII, p. 272 (1902); Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1759 (1904). — 2) E. WINZHEIMER, Ber. pharm. Ges., Bd. XII, p. 391 (1902); ibid., SIEDLER u. WINZHEIMER, p. 276. — 3) Vgl. CLAASSEN, Just bot. Jahresber., 1889, Bd. II, p. 370. — 4) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., Tome C, p. 69. — 5) BOORSMA, Mededeel. s' Lands Plantentuin, 1902. — 6) P. ARATA u. F. CANZONERI, Gazz. chim. ital., Vol. XVIII, p. 409 (1888). — 7) RIETH, Lieb. Ann., Bd. CXX, p. 247 (1861). — 8) PELLETIER u. MAGENDIE, Ann. chim. phys. (2), Tome IV, p. 172 (1817). Die Ipecacuanha wurde schon früher durch HENRY, Ann. chim., Tome LVII, p. 28 (1806) untersucht. Ferner über Emetin: GLÉNARD, Ann. chim. phys. (5), Tome VIII, p. 233 (1876). LEFORT u. WURTZ, ibid., Tome XII, p. 277 (1877); v. PODWYSSOTZKY, Arch. exp. Path., Bd. XI, p. 231 (1879). — 9) PAUL u. COWNLEY, Amer. journ. pharm., 1901, No. 2; Pharm. Journ., 1895, p. 2, 181, 690; 1896, p. 321; Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 624; 1895, Bd. I, p. 802. — 10) Vgl. auch RANSOM, Pharm. Journ., Vol. XIX, p. 259 (1889); HOLMES, Pharm. Journ., 1893, p. 209; HARTWICH, Zeitschr. österr. Apoth.-Ver., 1894, p. 157. — 11) VAUQUELIN u. TANNAY F., Ann. chim. phys. (2), Tome XXXVIII, p. 155 (1828). — 12) F. POWER, Zeitschr. allg. österr. Apoth.-Ver., 1879, p. 41.

klärt. KUNZ-KRAUSE[1]) löste die Formel auf in $C_{26}H_{27}N(OCH_3)_4(OH)N$; ob es sich um ein Chinolinderivat handelt, ist nicht sichergestellt. Das kristallisierbare Cephaelin hat nach PAUL und COWNLEY die Zusammensetzung $C_{28}H_{40}N_2O_4$ oder $C_{14}H_{20}NO_2$; es gibt eine blaugrüne Eisenchloridreaktion und die MILLONsche Probe mit violetter Farbe[2]). Das Psychotrin ist wenig löslich in Äther, gleichfalls kristallisierbar. Nach DOHME[3]) finden sich die Alkaloide auch im Stengel der Pflanze, in etwas geringerer Menge als im Rhizom.

Eine Liste javanischer Rubiaceen führt endlich noch GRESHOFF unter den alkaloidführenden Pflanzen an. Es sind dies einige Uncariaarten, Anthocephalus cadamba Miq., Greenia latifolia T. u. B., Hedyotis latifolia Miq., Bobbea hirsutissima T. u. B., Timonius Rumphii, Pavetta tomentosa Roxb., Grumilea aurantiaca Miq., Wendlandia, Borreria und Polyphragmonarten, ferner Sarcocephalus cordatus Miq. und subditus Miq. (nur spurenweise Alkaloide enthaltend).

§ 7.
Vom Isochinolin ableitbare Alkaloide.

Das mit dem Chinolin C_9H_7N isomere Isochinolin wurde erst 1885 durch HOOGEWERFF uud VAN DORP[4]) entdeckt und aus Steinkohlenteer gewonnen; es hat einen höheren Schmelzpunkt als das Chinolin, und ließ sich vom Chinolin durch die geringere Löslichkeit seines Sulfates trennen. Als Konstitutionsschema gilt für das Isochinolin:

```
      CH  CH
  HC/   \C/  \CH
   |     |    |
  CH\   /C\  /N
      CH  CH
```

so daß es sich vom Chinolin durch die Stellung des Stickstoffatoms unterscheidet. Im Isochinolin ist der Pyridinring leichter zerstörbar als im Chinolin; bei der Einwirkung von alkalischem Kaliumpermanganat auf Isochinolin wird der Pyridinring unter Bildung von Phthalsäure uud Cinchomeronsäure gesprengt:

```
 /  \COOH      COOH/  \
 |   |              ||  |
     COOH      COOH\  /N
```

während der Pyridinring des Chinolins von alkalischem $KMnO_4$ nicht angegriffen wird. Durch neutrale $KMnO_4$-Lösung wird bei Isochinolin nur der Pyridinring zerstört unter Bildung von Phthalimid [GOLDSCHMIEDT[5])]. Isochinolin ist wiederholt synthetisch dargestellt worden [GABRIEL, FRITSCH[6])]. Nicht ohne physiologisches Interesse ist die von RÜG-

1) H. KUNZ-KRAUSE, Arch. Pharm., Bd. CCXXV, p. 461 (1887); Bd. CCXXXII, p. 466 (1894); Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 764. — 2) Über die Reaktionen der Ipecacuanhabasen: LOWIN, Biochem. Centr., 1903, Ref. 511. ALLEN u. SCOTT-SMITH, ibid., No. 705 und Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 92. — 3) A. DOHME, Amer. journ. pharm., 1895, p. 533. — 4) HOOGEWERFF u. VAN DORP, Rec. trav. chim. Pays-Bas, Tome IV, p. 125, 285; Tome V, p. 305. — 5) G. GOLDSCHMIEDT, Monatshefte f. Chem., Bd. IX, p. 675 (1888). — 6) GABRIEL, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 1655, 2355; FRITSCH, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXVI, p. 1.

HEIMER[1]) festgestellte Entstehung von Isochinolin aus Hippursäure bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid. Zunächst entsteht γ-Oxy-Dichlorisochinolin:

```
         Hippursäure:              γ-Oxydichlorisochinolin:
          CH   COOH                    CH   CO
HC           CH   CH2          HC           C        CHCl
                                                    
HC                NH           HC                    N
             C                              C
          CH    CO                     CH   CCl
```

FREUND[2]) hat jüngst über sehr interessante Versuche zur Gewinnung von künstlichen Alkaloiden der Isochinolinreihe berichtet.

Das erste Alkaloid, welches von Isochinolin abgeleitet werden konnte, war das Papaverin (G. GOLDSCHMIEDT). Gegenwärtig ist schon eine große Zahl von Pflanzenbasen als Isochinolinderivate erkannt worden, darunter das vielleicht von allen Pflanzenalkaloiden am allgemeinsten verbreitete Berberin. Alle übrigen Isochinolinbasen, die man bisher als Stoffwechselprodukte der Pflanzen kennt, sind jedoch auf die Familienreihen der Ranales und Rhoeadales beschränkt, und es ist nicht ausgeschlossen, daß noch manches der bisher in ihrer Konstitution nicht festgestellten Alkaloide aus diesen Pflanzengruppen sich als Isochinolinderivat erkennen lassen wird. Deswegen, und andererseits aus dem Grunde, um die Basen dieser systematischen Abteilung gemeinsam behandeln zu können, seien auch die nicht näher bekannten Alkaloide der Ranales hier mit der Betrachtung unterzogen.

Von der ersten Familie der Reihe, den Nymphaeaceen, ist das Vorkommen von Alkaloiden mehrfach angegeben worden: das Nupharin $C_{18}H_{24}N_2O_2$, welches GRÜNING[3]) aus dem Rhizom von Nymphaea und Nuphar isolierte, ferner das Nelumbin, welches BOORSMA[4]) in den Kotyledonen der Samen von Nelumbo nucifera Gärtn. fand, und ALBANESE[5]) aus den jungen Blättern dieser Pflanze isolierte, sind jedoch nicht weiter studiert worden. Untersuchungen über die Lokalisation der Alkaloide in den Organen von Nymphaea und Nuphar hat M. PIZZETTI[6]) geliefert.

Die Ranunculaceen sind eine an alkaloidhaltigen Pflanzen ziemlich reiche Familie. Nach den Zusammenstellungen von VANDERLINDEN[7]) sind es besonders die Tribus der Ranunculeen und Helleboreen, welche alkaloidführende Gewächse enthalten. Wenigstens einige dieser Basen, wie das Hydrastin, Berberin und Canadin sind als Isochinolinderivate bereits festgestellt worden.

Hydrastis canadensis L. enthält in ihrem Rhizom diese drei Basen gemeinsam, von denen jedoch das Berberin seine Besprechung später

---

1) RÜGHEIMER, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 1169; Bd. XXI, p. 3221 (1888). — 2) M. FREUND, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3334 (1904). — 3) GRÜNING, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 969 (1883). — 4) BOORSMA, Mededeel. s' Lands Plantentuin, Vol. XXXI (1900). — 5) M. ALBANESE, Biochem. Centr., Bd. II, Ref. 240 (1904). — 6) MARGH. PIZZETTI, Malpighia, Vol. XVIII, p. 106 (1904). — 7) E. VANDERLINDEN, Rec. Instit. Botan. Bruxelles, Tome V, p. 135 (1902).

finden soll, und nur das Hydrastin $C_{21}H_{21}NO_6$ und das Canadin $C_{20}H_{21}NO_4$ der Pflanze eigentümlich sind. PERRINS [1]), welcher das von DURAND [2]) zuerst gefundene Hydrastin rein dargestellt und benannt hat, fand etwa 1,5 Proz. dieses Alkaloides frei und als Salz im Hydrastisrhizom. Man gewinnt die in schönen gelben Kristallen erhältliche Base sehr leicht durch Extraktion der Pflanze mit Äther und Umkristallisieren des Rohproduktes aus heißem Alkohol. FREUND und WILL [3]) zeigten, daß das Alkaloid bei der $KMnO_4$-Einwirkung Opiansäure: 5,6-Dimethyloxy-o-phthalaldehydsäure

```
CH3OC    C·OH3C
CH        >C·COOH
CH       C·COH
```

gibt und die Base Hydrastinin $C_{11}H_{13}NO_3$, analog der Spaltung des Narkotin in Opiansäure und Cotarnin:

$$C_{21}H_{21}NO_6 + H_2O + O = C_{10}H_{10}O_5 + C_{11}H_{13}NO_3.$$

Für das Hydrastin ließ sich zeigen, daß es ein aldehydartiger Stoff ist, welcher bei Behandlung mit Alkali ein Oxy- und ein Hydroprodukt liefert. Sowohl Oxy- als Hydrohydrastinin wurden in ihrer Konstitution aufgeklärt. Das Oxyhydrastinin $C_{11}H_{11}NO_3$ liefert, mit Permanganat oxydiert, die einbasische Hydrastininsäure $C_{11}H_9NO_6$, welche sich zu einem Brenzkatechinmethylenäther in Beziehung bringen ließ, so daß die Hydrastininsäure die Konstitution

```
              CH
       O—C        C—CO·NH·CH3
CH2    |          |
       O—C        C—CO·COOH
              CH
```

erhielt und das Oxyhydrastinin durch folgendes Schema sich darstellen läßt:

```
              CH        CO
       O—C        C          N·CH3
CH2    |          |          |
       O—C        C          CH2
              CH        CH2
```

Das Hydrastinin ist demnach:

```
              CH        COH
       O—C        C
CH2    |          |
       O—C        C          CH2NH·CH3
              CH        CH2
```

Unter Berücksichtigung des laktonartigen Verhaltens des Hydrastins stellte ROSER [4]) für das natürliche Alkaloid selbst folgendes meist angenommenes Strukturbild auf:

1) PERRINS, Pharm. Journ. (2), Vol. III, p. 546 (1862); EIJKMAN, Rec. trav. chim., Tome V, p. 290 (1886); O. LINDE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, p. 696 (1899). — 2) DURAND, Amer. pharm. journ., Vol. XXIII, p. 112 (1851). — 3) M. FREUND u. W. WILL, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 2797 (1886); Bd. XX, p. 88 (1887); Lieb. Ann., Bd. CCLXXI, p. 313 (1892). — 4) ROSER, Lieb. Ann., Bd. CCLIV, p. 357 (1889). Vgl. hierzu aber auch J. J. DOBBIE u. CH. K. TINKLER, Proceed. chem. soc., Vol. XX, p. 162 (1904).

```
                   CH      CH₂
             O—C⁄     ⁀C⁄     ⁀CH₂
      CH₂⟨
             O—C⁀       C⁀         N·CH₃
                 CH⁄       CH
                           |
                           CH—O—
                           |
                           C
                     CH⁄       C—CO
                     |         |
                     CH⁀       C·OCH₃
                           C·OCH₃
```

Durch die Synthese des Hydrohydrastinins aus dem Jodmethylat von Methylendioxyisochinolin [FRITSCH[1])] haben diese Anschauungen eine Bestätigung erfahren. Das außer Hydrastin und Berberin im Hydrastisrhizom vorkommende dritte Alkaloid wurde früher Xanthopuccin genannt, doch jetzt allgemein als Canadin geführt. Es ist, wie SCHMIDT[2]) nachwies, nichts anderes als ein Tetrahydroberberin. Die Reaktionen des Canadins hat K. v. BUNGE[3]) ausführlich mitgeteilt.

Für die Samen der nahe verwandten Paeonia peregrina hatte DRAGGENDORFF[4]) einen sehr kleinen Alkaloidgehalt angegeben („Peregrinin"). In verschiedenen Organen anderer Paeonien konnte VANDERLINDEN jedoch auf mikrochemischem Wege sich nicht vom Vorhandensein von Alkaloiden überzeugen. Caltha palustris ist aber, wie VANDERLINDEN bestätigte[5]), alkaloidhaltig, doch hat man die Base noch nicht isoliert. Daß sie mit Nikotin identisch sei, wie JOHANNSEN[6]) vor längerer Zeit angab, ist sehr unwahrscheinlich. Auch in einigen Nigellaarten wurden in neuerer Zeit Alkaloide nachgewiesen. PELLACANI[7]) unterschied in den Samen der Nigella sativa zwei Basen, das Nigellin und das in sehr kleiner Menge vorgefundene Connigellin. Aus den Samen von N. damascena gewann SCHNEIDER[8]) zuerst das Alkaloid Damascenin, mit dem sich später POMMEREHNE[9]) und KELLER[10]) näher befaßten. Dem Alkaloid kommt die Formel $C_9H_{11}NO_3$ zu. Mikrochemische Befunde über die Nigellabasen erwähnt VANDERLINDEN. Die Wurzel von Isopyrum thalictroides fand schon 1872 HARTSEN[11]) alkaloidhaltig; FRANKFORTER[12]) isolierte eine Base der Zusammensetzung $C_{28}H_{46}NO_9$, das kristallisierbare Isopyroïn daraus. Coptis trifolia und Xanthorrhiza apiifolia enthalten Berberin; für die erstgenannte Pflanze wurde auch ein Alkaloid Coptin angegeben[13]). In Actaeaarten konnte VANDERLINDEN keine Alkaloide nachweisen, obwohl für einige Arten aus der

1) FRITSCH, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXVI, p. 18 (1895). — 2) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXII, p. 136 (1894); J. BURT, Arch. Pharm., Bd. CCIX, p. 280 (1876). — 3) K. v. BUNGE, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 1174. — 4) DRAGGENDORFF, Arch. Pharm., Bd. CCXIV, p. 412 (1879). — 5) VANDERLINDEN, l. c., p. 146. Auch MOLLE, ibid., Bd. II. — 6) JOHANNSEN, Sitz.-Ber. Naturforsch.-Ges. Dorpat, Bd. IV (1878). — 7) P. PELLACANI, Arch. exp. Path., Bd. XVI, p. 440 (1883). — 8) SCHNEIDER, Dissert. Erlangen, 1890. — 9) H. POMMEREHNE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 475 (1899); Bd. CCXXXVIII, p. 531 (1900); Bd. CCXXXIX, p. 34 (1901); Bd. CCXLII, p. 295 (1904). — 10) OSK. KELLER, ibid., Bd. CCXLII, p. 299 (1904). — 11) HARTSEN, Chem. Centr., 1872, p. 523. — 12) G. B. FRANKFORTER, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXV, p. 99 (1903). — 13) Vgl. HUSEMANN-HILGER, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., p. 606.

Sektion Cimicifuga früher ein „Cimicifugin“ angegeben worden war[1]; auch Aquilegia ist alkaloidfrei. Hingegen sind eine ganze Reihe Delphiniumarten reich an Alkaloiden, und schon 1819 wurde aus den Samen des Delph. Staphysagria durch LASSAIGNE und FENEULLE[2]) ein Alkaloid signalisiert, welches den Namen Delphinin empfing; in neuerer Zeit befaßten sich mit dem Delphinin besonders MARQUIS[3]) und KARA-STOJANOW[4]), die es kristallinisch gewannen. Es soll die Zusammensetzung $C_{31}H_{47}NO_7$ haben. Außer Delphinin fanden die genannten Forscher in den Staphysagriasamen eine Anzahl von Begleitalkaloiden auf: das Delphinoidin $C_{25}H_{42}NO_4$, das Delphisin, denen AHRENS[5]) noch das Staphysagroin $C_{40}H_{46}N_2O_7$ hinzufügte; das von MARQUIS unterschiedene Staphysagrin soll nach KARA-STOJANOW ein Gemenge von weiteren 4 Alkaloiden darstellen. Aus den Blüten von Delph. Consolida gewann MASING[6]) eine kleine Menge einer Base, die er Calcatrippin nannte, aber auch die Rhizome mancher Delphiniumarten sind alkaloidhaltig; HEYL[7]) berichtet im Anschlusse an Untersuchungen von LOHMANN[8]) über ein Delphocurarin aus dem Rhizom von D. bicolor (0,27 Proz.), Menziesii (0,35 Proz.), Nelsonii (0,72 Proz.), scopulorum (1,3 Proz.), bei letzterer Art sind auch die Samen alkaloidhaltig. Als Zusammensetzung der Base wurde die Formel $C_{23}H_{33}NO_7$ angegeben. Die Lokalisation der im übrigen noch gänzlich unbekannten Delphiniumbasen in den Geweben der Pflanze hat VANDERLINDEN bei einigen Arten näher studiert.

Auch die Arten der Gattung Aconitum sind Alkaloide führende Pflanzen. Hier pflegt sich das meiste Alkaloid in den Wurzelknollen zu finden. Die Alkaloide der Eisenhutarten sind erst in neuerer Zeit, vornehmlich zuerst durch die Arbeiten von WRIGHT und LUFF[9]) besser bekannt geworden. Das als Akonitin bezeichnete Alkaloid von A. Napellus (es ist noch festzustellen, ob andere Basen als Begleitsubstanzen vorkommen) ist kristallisierbar; seine Zusammensetzung wird verschieden angegeben. DUNSTAN und CARR[10]) schreiben die Akonitinformel $C_{33}H_{45}NO_{12}$. Das Alkaloid zerfällt beim Kochen mit alkoholischem KOH in Essigsäure, Benzoesäure und Akonin, eine Base der Zusammensetzung $C_{24}H_{38}NO_{10}$: es ist ein Acetylbenzakonin. Ob das Akonin mit einem Chinolin zusammenhängt, muß noch sichergestellt werden. Akonitin gibt nach DUNSTAN und CARR[11]) einen charakteristischen roten kristallinischen

1) Vgl. HUSEMANN-HILGER, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., p. 606. — 2) LASSAIGNE u. FENEULLE Ann. chim. phys. (2), Tome XI, p. 188 (1819); Tome XII, p. 358. Ferner R. BRANDES, Schweigg. Journ., Bd. XXV, p. 369 (1819); FENEULLE, ibid. Bd. XLII, p. 116 (1824); O. HENRY, ibid., Bd. LXVIII, p. 77 (1833). — 3) MARQUIS, Arch. exper. Path., Bd. VII, p. 55 (1877). — 4) CH. KARA STOJANOW, Pharm. Zeitschr. f. Rußland, 1890, No. 40; Chem. Centr., 1890, Bd. II, p. 625. — 5) F. B. AHRENS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 1581, 1669 (1899). — 6) E. MASING, Pharm. Zeitschr. Rußl., 1883, p. 33. — 7) G. HEYL, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 1187. — 8) LOHMANN, Pflüg. Arch., Bd. XCII, p. 398 (1902). — 9) C. A. WRIGHT, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1803; WRIGHT u. A. P. LUFF, Pharm. Journ. (3), Bd. VIII, p. 164 (1877); Journ. chem. soc., 1877, p. 143; Pharm. Journ. (3), Bd. IX, p. 150; Journ. chem. soc., Tome XXXIII, p. 151 (1878); Bd. XXXV, p. 387, 399 (1879). — 10) DUNSTAN, Pharm. Journ., 1894, p. 581; DUNSTAN u. CARR, Chem. News, Vol. LXXI, p. 99 (1895); DUNSTAN u. W. H. INCE, Pharm. Journ. Tr., 1891, p. 857; DUNSTAN u. CARR, Journ. chem. soc., 1893, Bd. I, p. 991; 1895, Bd. I, p. 459. — 11) DUNSTAN u. CARR, Pharm. Journ. (4), Bd. II, p. 122 (1896). Akonitinbestimmung mit Silikowolframsäure: H. ECALLE, Journ. pharm. chim. (6), Tome XIV, p. 97 (1901). Darstellung: JÜRGENS, Pharm. Zeitschrift Rußl., 1885.

Niederschlag mit $KMnO_4$ (Akonitinpermanganat.). Das Ac. paniculatum enthält nach CLEAVER und WILLIAMS[1]) in den Blüten 0,9 Proz., in den Blättern 0,1 Proz. Alkaloid, dessen Natur noch festzustellen ist. Die Handelssorten der Napellusknollen pflegen 0,17—0,28 Proz. Alkaloid zu enthalten[2]). Für A. Lycoctonum hatte HÜBSCHMANN[3]) zwei Alkaloide angegeben. Auch DRAGGENDORFF[4]) führt aus dieser Pflanze zwei Basen, das ätherlösliche Lykakonitin $C_{40}H_{60}N_2O_{12}$ und das in Äther schwer lösliche Myoktonin $C_{40}H_{56}N_2O_{12}$ an, deren Studium seither von ROSENDAHL[5]) wieder aufgenommen wurde.

Das nordische Ac. septentrionale enthält nach den Untersuchungen von ROSENDAHL ganz andere Alkaloide: das Lappakonitin $C_{34}H_{48}N_2O_8$, kristallisierbar; das Septentrionalin $C_{31}H_{48}N_2O_9$ und Cynoktonin $C_{36}H_{55}N_2O_{13}$. In den Knollen des (ungiftigen) indischen Acon. ferox Wall. scheint das von WRIGHT und LUFF[6]) zuerst geklärte Pseudakonitin das Hauptalkaloid zu bilden, diese Base soll manchen Angaben zufolge auch in Napellusknollen vorkommen, was MANDELIN[7]) in Abrede stellte. Das Pseudakonitin, nach DUNSTAN und CARR[8]), von der durch WRIGHT und LUFF festgestellten Formel $C_{36}H_{49}NO_{12}$, kristallisierbar, kann successive nach Analogie des Akonitins gespalten werden in Essigsäure und Veratrylpseudakonin:

$$C_{36}H_{49}NO_{12} + H_2O = CH_3 \cdot COOH + C_{34}H_{47}NO_{11}$$

und letztere Verbindung weiter in Pseudakonin $C_{25}H_{39}NO_8$ und Veratrumsäure oder Dimethoxylprotocatechusäure:

$$C_{34}H_{47}NO_{11} + H_2O = C_6H_3 \begin{matrix} \diagup (OCH_3)_2 \\ \diagdown COOH \end{matrix} + C_{25}H_{39}NO_8$$

Die von FREUND und NIEDERHOFHEIM[9]) ausgesprochene Meinung, daß das Pseudakonin ein Anhydroakonin sei, wird von DUNSTAN und CARR nicht geteilt; die englischen Forscher nehmen wesentliche Verschiedenheiten zwischen Akonin und Pseudakonin an.

Weitere Alkaloide enthalten japanische Aconitumarten. Aconit. Fischeri liefert ein Japakonitin, welches nach DUNSTAN und READ[10]) vom Akonitin sicher verschieden ist; auch diese Base ist nach WRIGHT und LUFF[11]) als ein Benzoylderivat eines „Japakonins" aufzufassen. In den Wurzelknollen ist nach SHIMOYAMA[12]) 0,3 Proz. Alkaloid vorhanden. Das von dem (nicht giftigen) A. heterophyllum Wall. durch BROUGHTON, WASOWICZ und SHIMOYAMA[13]) angegebene Alkaloid Atisin hat nach

1) CLEAVER u. WILLIAMS, Pharm. Journ. (3), Bd. XII, p. 722 (1882). — 2) CASSON, Pharm. Journ., 1894, p. 901. — 3) HÜBSCHMANN, Schweiz. Wochenschrift Pharm., 1865, p. 269. — 4) DRAGGENDORFF u. H. SPOHN, Pharm. Ztg. Rußl., 1884; Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 378 (1884). Auch SALMONOWITZ, Dissert. Dorpat, 1885; DRAGGENDORFF, Pharm. Ztg. Rußl., Bd. XXV, No. 22. — 5) H. V. ROSENDAHL, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 1184. — 6) WRIGHT u. LUFF, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. VIII, p. 164 (1877); Vol. IX, p. 150 (1878). — 7) MANDELIN, Arch. Pharm., Bd. CCXXIII, p. 97 (1885). — 8) DUNSTAN u. CARR, Chem. News, Vol. LXXII, p. 59 (1895); Journ. chem. soc., Tome LXXI, p. 350 (1895). — 9) M. FREUND u. NIEDERHOFHEIM, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 852 (1896); FREUND u. BECK, ibid., Bd. XXVII, p. 433, 720 (1894). — 10) W. R. DUNSTAN u. H. M. READ, Proceed. chem. Soc., Vol. XV, p. 206 (1899); Journ. chem. soc., Tome LXXVII, p. 45 (1900). — 11) WRIGHT u. LUFF, Journ. chem. soc., Tome XXXV, p. 387, 399 (1879). — 12) SHIMOYAMA, Just bot. Jahresber., 1896, Bd. II, p. 476; REICHERT, Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 1344. — 13) WASOWICZ, Arch. Pharm., Bd. CCXIV, p. 193 (1879); SHIMOYAMA, ibid., Bd. CCXXII, p. 495 (1884).

JOWETT[1]) die Formel $C_{22}H_{31}NO_2$. PAUL und KINGZETT[2]) schreiben einem in einer japanischen Aconitumart zu 0,18 Proz. gefundenen Alkaloid die Formel $C_{29}H_{43}NO_9$ zu. Angaben über die mikrochemische Untersuchung der Lokalisation der Aconitumbasen in den Geweben finden sich bei VANDERLINDEN (l. c.).

Für Thalictrum macrocarpum haben DOASSANS und MOURRUT[3]) ein Alkaloid Thalictrin angegeben, dessen Existenz noch zu bestätigen bleibt.

In der Rinde der meisten Berberideen findet sich das durch seine gelbe Farbe ausgezeichnete Alkaloid, welches von seinem Vorkommen bei Berberis den Namen erhalten hat und bereits seit den Untersuchungen von BRANDES (1824) und BUCHNER [1830[4])] wohlbekannt ist. Eines der Begleitalkaloide des Berberin, das Oxyacanthin, wurde gleichfalls schon 1836 in der Wurzelrinde von Berberis durch POLEX[5]) aufgefunden. Später gaben BÖDEKER und PERRINS[6]) das Berberin für die Colombowurzel, STENHOUSE[7]) für die Rinde von einer Anonacee der Gattung Xylopia (Coelocline polycarpa DC.) an, und wie die Zusammenstellungen über Berberinvorkommen bei PRESCOTT, FLÜCKIGER, ARNAUDON, SCHILBACH[8]) und anderen Autoren lehren, scheint dieses Alkaloid in den verschiedensten Pflanzenfamilien vorzukommen. Es wird angegeben für die Ranunculaceen Hydrastis canadensis, Coptis trifolia[9]) und Xanthorrhiza apiifolia; für die Berberideen Berberis vulgaris, repens, Aquifolium und andere, Nandina domestica, Podophyllum, Leontice, Jeffersonia; für die Anonacee Xylopia polycarpa (DC.); für die Menispermaceen Jatrorrhiza palmata, Menispermum canadense, Chasmanthera cordifolia[10]); SCHLOTTERBECK[11]) zeigte, daß das Chelidoxanthin aus den Papaveraceen Chelidonium und Stylophorum nichts anderes ist als Berberin. Berberin ist ferner angegeben für Geoffroya (Andira inermis) unter den Leguminosen; für Rutaceen aus den Gattungen Xanthoxylum [Clava Herculis[12])], Toddalia [aculeata[13])], Evodia [glauca und meliifolia[14])], Orixa japonica[15]). Doch dürften diese Vorkommnisse noch einer Kritik zu unterwerfen sein, da man früher meist einfach dann auf die Gegenwart von Berberin schloß, wenn ein Pflanzenauszug mit Salzsäure einen gelben Niederschlag gab, welcher in wässeriger Lösung sich mit Chlorwasser rot färbte. GORDIN[16]) hat zum schärferen Nachweis des Berberins vorgeschlagen, das Material erst mit Alkohol auszukochen, den Rückstand vom Alkohol-

---

1) H. A. JOWETT, Chem. News, Vol. LXXIV, p. 120 (1896). — **2**) PAUL u. KINGZETT, Pharm. Journ. (3), Bd. VIII, p. 172 (1877). — **3**) DOASSANS u. MOURRUT, Journ. pharm. chim. (5), Tome II (1880), p. 329; Bull. soc. chim. (2), Tome XXXIV, p. 85 (1880). — **4**) R. BRANDES, Schweigg. Journ., Bd. XLII, p. 467 (1824); A. BUCHNER, ibid., Bd. LX, p. 255 (1830); BUCHNER u. HERBERGER, Buchn. Repert., Bd. XXXVI, p. 34 (1831). — **5**) POLEX, Brandes Arch. Pharm., Bd. VI, p. 265 (1836). — **6**) C. BÖDEKER, Journ. prakt. Chem., Bd. XLIII, p. 501 (1848); J. D. PERRINS, Lieb. Ann., Bd. LXXXIII, p. 276 (1852). — **7**) STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. CV, p. 360 (1858). — **8**) F. A. FLÜCKIGER, Arch. Pharm., Bd. CCXXV, p. 841 (1887); ARNAUDON, Chem. Centr., 1891, Bd. II, p. 330; SCHILBACH, Zeitschr. Naturwiss. Halle, Bd. LVIII, p. 590 (1885); A. P. PRESCOTT, Pharm. Journ. Tr. (3), Bd. X, p. 404 (1879). — **9**) J. SCHULTZ, Arch. Pharm., Bd. CCXXII, p. 747 (1884). — **10**) E. EGASSE, Chem.-Ztg., 1886. — **11**) SCHLOTTERBECK, Americ. Journ. Pharm., 1902., Botan. Centr., Bd. XCV, p. 187 (1904). — **12**) CHEVALIER u. G. PELLETAN, Annal. chim. phys. (2), Tome XXXIV, p. 200 (1827). — **13**) A. G. PERKIN u. J. HUMMEL, Journ. chem. soc., 1895, Bd. I, p. 412. — **14**) G. MARTIN, Arch. Pharm., Bd. CCXIII p. 337 (1878). — **15**) EIJKMAN, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, Ref., p. 440 (1884). — **16**) H. M. GORDIN, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 146 (1902).

extrakt mit Wasser zu extrahieren und den filtrierten Wasserauszug mit Jodkali auf Berberin zu prüfen; bleibt ein Niederschlag aus, so ist Berberin nicht vorhanden. Ist ein Niederschlag zu erzielen, so kann man eine Bestätigung der Anwesenheit von Berberin dadurch erzielen, daß man das Extrakt mit Natronlauge und Aceton versetzt stehen läßt, und so die bei höherem Berberingehalt schon nach $^1/_2$ Stunde auftretenden Kristalle von Berberinaceton herstellt.

Nach GORDIN sollen in der Tat Jatrorrhiza palmata, Menispermum canadense, Jeffersonia diphylla entgegen den Literaturangaben berberinfrei sein. Die erwähnten Berberinproben hat GORDIN [1]) auch zur Ausarbeitung quantitativer Berberinbestimmungsmethoden benützt. Das Berberin, gelbe Kristalle der Zusammensetzung $C_{20}H_{17}NO_4$ (PERRINS) mit $6 H_2O$ (F 145°), ist in wässeriger Lösung optisch inaktiv. Die gelben Lösungen seiner Salze [Berberin ist eine sehr starke Base [2])] färben sich mit Alkalien rot; das Nitrat ist schwer löslich. Die Konstitution des Alkaloides ist vollständig klargelegt. Von Bedeutung hierzu war zunächst die Herstellung eines Oxydationsproduktes mit HNO_3, der Berberonsäure [WEIDEL, FÜRTH, MEYER [3])], die mit $\alpha\beta'\gamma$-Pyridintrikarbonsäure identisch ist, ferner die Auffindung der Hemipinsäure und Hydrastsäure unter den Oxydationsprodukten mit $KMnO_4$ [E. SCHMIDT, COURT, KERSTEN, SCHILBACH [4])]. Auch entdeckte BERNHEIMER [5]) in den Produkten der Berberinkalischmelze Isochinolin. In den abschließenden Arbeiten von PERKIN [6]) spielte namentlich ein aldehydisches um 3 O reicheres Oxydationsprodukt des Berberins, das Berberal $C_{20}H_{17}NO_7$ eine Rolle, ein Stoff, der bei Verseifung Pseudoopiansäure und Noroxyhydrastinin gibt, aus welchen Produkten er sich auch regenerieren ließ. GADAMER [7]) brachte eine kleine Modifikation der PERKINschen Berberinformel an, welche die optische Inaktivität des Alkaloides erklärt und das Berberin als eine quaternäre Base auffaßt:

```
                       CH2·OC
                          |
                          OC       CH
      CH3O·C      CH
                                   ·CH       (C20H18NO4·OH)
   CH3O·C          C       C/C
                                    C
        HC                 N       CH2
                    C
           CH    CH    CH2
                       OH
```

Über die Begleitalkaloide des Berberins, von denen das Oxyacanthin, farblose Kristalle der Formel $C_{19}H_{21}NO_3$ [RÜDEL [8])], und das Berbamin, nach HESSE [9]) $C_{18}H_{19}NO + 2 H_2O$, auch in Berberis repens und Mahonia Aquifolium festgestellt wurden [PARSONS, POMMEREHNE [10])],

1) GORDIN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 638 (1901). — 2) Vgl. GORDIN u. MERRELL, ibid., Bd. CCXXXIX, p. 626 (1901). — 3) WEIDEL, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 410 (1879); H. FÜRTH, Monatshefte Chem., Bd. II, p. 416 (1884); MEYER, ibid., Bd. XIII, p. 344 (1892). — 4) COURT, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 2589 (1883); E. SCHMIDT u. SCHILBACH, Arch. Pharm., Bd. CCXXV, p. 141 (1887); SCHMIDT u. KERSTEN, ibid., Bd. CCXXVIII, p. 49, 596 (1890); SCHMIDT u. WILHELM, ibid., Bd. CCXXVI, p. 329; SCHMIDT, ibid., Bd. CCXXX, p. 287. — 5) BERNHEIMER, Ber., Bd. XVI, p. 2685 (1883). — 6) W. H. PERKIN jun., Journ. chem. soc., Vol. LV, p. 63 (1889); Tome LVII, p. 991 (1890). — 7) J. GADAMER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 648 (1901); Chem.-Ztg., Bd. XXVI, p. 291 (1902). — 8) C. RÜDEL, Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 631 (1891). — 9) O. HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 3190 (1886). — 10) H. B. PARSONS, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. XIII, p. 46 (1882); H. POMMEREHNE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIII, p. 127 (1895).

ist Näheres noch nicht bekannt geworden; vielleicht gibt es noch weitere Berberisalkaloide.

Das neben Berberin von EIJKMAN[1]) in der Wurzelrinde von Nandina domestica aufgefundene Nandinin $C_{19}H_{19}NO_4$ wäre ein Homologes zum Hydroberberin $C_{20}H_{21}NO_4$.

Die Physiologie aller dieser Alkaloide wurde noch nicht bearbeitet. Ihre Quantität in der Pflanze kann bedeutend sein. Die Wurzel von Berberis repens enthält nach PARSONS 2,82 Proz. Oxyacanthin und 2,35 Proz. Berberin.

Die Basen der Menispermaceen sind noch sehr wenig gekannt und zum Teil früher vom Berberin nicht unterschieden worden. Das Alkaloid der Wurzel von Cissampelos Pareira L. („falsche Pareira brava") ist nach SCHOLTZ[2]) in der Tat mit dem Pelosin oder Bebirin, einer noch zu erwähnenden Lauraceenbase identisch. Dem Bebirin soll gleichfalls nach BOORSMA[3]) das Cyclein aus dem Rhizom der Cyclea peltata H. F. u. Th. ähnlich sein. Einer Klärung bedürfen die Alkaloide der „radix columbo" von Jatrorrhiza palmata (Lam.). Es wurde darin meist ein Alkaloid „Columbin" [WITTSTOCK, HILGER[4])] angenommen. GADAMER[5]) signalisierte jedoch das Vorkommen zweier berberinartiger, aber nicht mit Berberin identischer Columboalkaloide, von gelber Farbe und dem Charakter quaternärer Basen: Berberin selbst fehlt nach den Angaben von GORDIN und GADAMER. Mikrochemische Untersuchungen über die Columboalkaloide stellte RUNDQVIST[6]) an. Arten der nahestehenden Gattung Tinospora sind nach HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN[7]) gleichfalls alkaloidhaltig; von der Wurzel der T. Bakis Miers wurde Sangolin, Pelosin und Columbin angegeben. Die Stengel von Chasmanthera cordifolia sollen Berberin führen. Von den giftigen Früchten der Anamirta cocculus (L.), welche das N-freie toxische Pikrotoxin enthalten, wurde auch ein Alkaloid: Menispermin nach STEINER[8]) $C_{36}H_{24}NO_4$, angegeben; Genaueres ist hierüber nicht bekannt. Endlich soll das Rhizom von Menispermum canadense L. nach BARBER[9]) neben Berberin die ähnliche Base Menispin enthalten, und der javanische Cocculus laurifolius DC. nach PLUGGE[10]) das Coclaurin; auch Cocculus umbellatus Steud. und ovalifolius DC. sind nach GRESHOFF alkaloidhaltig, ebenso Arten von Tiliacorea, Pachygone und Pycnarrhena. Berberin soll vorkommen in Fibraurea tinctoria Lour. und in Coscinium Blumeanum Miers.

In den nahestehenden Gruppen sind Alkaloide verbreiteter, als man früher annahm. So wiesen EIJKMAN und GRESHOFF[11]) bei Magnoliaceen Alkaloide nach (Magnolia Blumei Prantl = Manglietia glauca Bl.; Michelia parviflora, Talaumaarten); auch die Samen von Calycanthus florida enthalten mehrere Alkaloide [WILEY[12])], von denen das Caly-

---

1) EIJKMAN, Rec. trav. chim. P.-B., Tome III, p. 197 (1884). — 2) M. SCHOLTZ, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 199 (1899). — 3) W. G. BOORSMA, Mededeel. s' Lands Plantentuin, Bd. XXXI (1900). — 4) WITTSTOCK, Pogg. Ann., Bd. XIX, p. 298 (1830); A. HILGER, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 375. — 5) J. GADAMER, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 450 (1902). — 6) C. RUNDQVIST, Just bot. Jahresber., 1901, Bd. II, p. 86. — 7) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Just bot. Jahresber., 1895, Bd. II, p. 382. — 8) F. STEINER, Just bot. Jahresber., 1877, p. 632. Schon von PELLETIER u. COUERBE, Ann. chim. phys., 1834, angegeben. — 9) H. L. BARBER, Amer. Journ. pharm., Vol. LVI, p. 401 (1885). — 10) P. C. PLUGGE, Arch. exp. Pathol., Bd. XXXII, p. 266 (1893). — 11) EIJKMAN, Ann. Buitenzorg, Tome VII, p. 224 (1888); GRESHOFF, Ber. pharm. Ges., Bd. IX, p. 214 (1899). — 12) H. W. WILEY, Amer. chem. journ., Vol. XI, p. 557; WILEY u. H. E. HORTON, P. Am. Ass. Indianopolis, 1890, p. 179.

canthin 2—4,25 Proz. der Samensubstanz betragen soll. Von Anonaceen sind anzuführen Asimina triloba Dun. [LLOYD[1])], Guatteria pallida Bl., deren Blätter stark alkaloidhaltig sind, Alphonsea ventricosa (in den Blättern 0,5 Proz. des toxischen Alphonseins), die Rinde von Artabotrys suaveolens Bl., mehrere Unonaarten, Polyalthia affinis, Monoon costigatum Miq., Oxymitra Bl., Anona L., Melodorum Dun., Orophea Bl., Saccopetalumarten und nach EIJKMAN und BOORSMA[2]) Popowia pisocarpa Endl., deren Alkaloid kristallisierbar ist. Alkaloide ergaben sich schließlich auch in einigen australischen Monimiaceen. Nach BANCROFT[3]) ist die Rinde von Daphnandra repandula Bancr. und micrantha Benth. reich an kristallisierbaren Alkaloiden; von Atherospermum moschatum Labill. gab schon 1861 ZEYHER[4]) das seither nicht mehr untersuchte Atherospermin: $C_{30}H_{40}N_2O_5$? an.

Zu erwähnen sind ferner eine größere Anzahl von Lauraceen als alkaloidführende Gewächse. Von Nectandra Rodiaei wird das Bebirin abgeleitet, welches bereits MACLAGAN und TILLEY[5]) aus der Rinde dieses Baumes („green heart") gewannen. Es ist identisch mit dem bereits von Cissampelos Paraira erwähnten Pellosin. Nach SCHOLTZ[6]) hat die Base die Zusammensetzung $C_{18}H_{21}NO_3$ und enthält eine OH-Gruppe. Zuerst in Litsaea (Tetranthera) citrata, sodann durch GRESHOFF[7]) in zahlreichen indischen Lauraceen nachgewiesen ist das Laurotetanin, nach FILIPPO[8]); $C_{19}H_{23}NO_5 = C_{16}H_{11}(OCH_3)_3(OH)_2NH$, welches in der Rinde enthalten ist. Die Rinde von Cryptocarya australis führt nach BANCROFT[9]) ein noch nicht näher bestimmtes Alkaloid. Alkaloide fanden endlich EIJKMAN und BOORSMA in Rinde und Blättern der Lauracee Dehaasia squarrosa, sowie in der Rinde von Hernandia sonora L. aus der den Lauraceen nächststehenden Gruppe der Hernandiaceen. Die von QUIROGA[10]) dargestellten, angeblich von Lauraceen stammenden Alkaloide Argin und Arginin (von welchen das letztere jedenfalls umzutaufen wäre) sind ungenügend beschrieben.

Die größte Mannigfaltigkeit erreichen die Alkaloide der Isochinolingruppe bei der Familie der Papaveraceen, wo dieselben in zahlreichen, noch lange nicht vollzählig bekannten Vertretern gefunden werden, und sich zu ihnen noch bei Papaver somniferum die eigentümlichen Alkaloide der Morphingruppe zugesellen. Die wenigsten Isochinolinbasen der Papaveraceen (inkl. Fumariaceen) sind jedoch derzeit in ihrer Konstitution aufgeklärt, so daß es nötig ist, sie ihrer Provenienz nach anzuordnen. Die meisten Alkaloide sind von beschränkterem Vorkommen. Sehr verbreitet ist nur das Protopin, weniger das Chelerythin, Sanguinarin, Chelidonin und andere Basen.

I. Gruppe der Corydalisalkaloide.

Die Wurzelknollen unserer Corydalis cava Schwgg. sind recht reich an Alkaloiden: GADAMER[11]) gibt die Gesamtmenge derselben auf

1) LLOYD, Journ. pharm. chim. (5), Tome XVI, p. 332 (1887). — 2) EIJKMAN, l. c.; BOORSMA, Anm. 3, p. 341. — 3) T. BANCROFT, Amer. journ. pharm. (4), Vol. XVIII, p. 448 (1887). — 4) ZEYHER, Jahresber. Chem., 1861, p. 769. — 5) D. MAGLAGAN u. T. TILLEY, Lieb. Ann., Bd. XLVIII, p. 106 (1843); Bd. LV, p. 105 (1845); Journ. prakt. Chem., Bd. XXXVII, p. 247 (1846). — 6) M. SCHOLTZ, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 2054 (1896). — 7) M. GRESHOFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3537 (1890). — 8) J. D. FILIPPO, Arch. pharm., Bd. CCXXXVI, p. 601 (1898). — 9) BANCROFT, Amer. journ. pharm. (4), Vol. XVIII, p. 448 (1887). — 10) A. QUIROGA, Bull. soc. chim. (3), Tome XV, p. 787 (1896). — 11) J. GADAMER, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 19, 81 (1902).

5 Proz. an. Die Lokalisation in den Geweben ist noch unbekannt, vielleicht finden sie sich in den Sekretschläuchen. Auch die Physiologie der Corydalisalkaloide wurde noch nicht bearbeitet. Nach GADAMER lassen sich chemisch mindestens 4 kristallisierbare und 3 amorphe Basen unterscheiden. ZIEGENBEIN [1]) gewann aus 10 kg Knollen folgende Quantitäten der kristallisierbaren Basen: 57 g Corydalin, 41 g Bulbocapnin, 6 g Corycavin und 4 g Corybulbin. Das Corydalin, schon 1826 durch WACKENRODER [2]) zuerst dargestellt, ist derzeit dank den Forschungen von DOBBIE und LAUDER [3]), GADAMER [4]), FREUND und JOSEPHI [5]) das bestgekannte dieser Alkaloide. Corydalin $C_{22}H_{27}NO_4$ enthält 4 Methoxylgruppen, Corybulbin $C_{21}H_{25}NO_4$ 3 Methoxylgruppen, und es ist das Corydalin als Methoxycorybulbin aufzufassen (DOBBIE und LAUDER). Die Derivate des Corydalins ließen in den Untersuchungen der genannten Forscher Beziehungen zum Berberin erkennen; das um 4 H ärmere Dehydrocorydalin gibt wie das Berberin gelbgefärbte Salze und eine kristallisierende Acetonverbindung. Das neben Hemipinsäure und m-Hemipinsäure bei der $KMnO_4$-Einwirkung auf Corydalin entstehende Corydaldin $C_{11}H_{13}NO_3$ ist dem Noroxyhydrastinin sehr nahestehend, und wahrscheinlich dessen Dimethoxylester. Neuestens stellten DOBBIE und LAUDER auf Grund dieser und anderer Analogien für das Corydalin folgendes Konstitutionsschema auf:

```
                    CH
                   / \C·OCH3
                  |C  ||
            CH2 /   \ /C·OCH3
            CH CH|    C
               / \C/ \ /CH·CH3
   CH3O·C|        |   |N
   CH3O·C\  / C \ /CH2
          CH  CH2
```

Corydalin

GADAMER konstruierte das ähnliche Schema:

```
                        C·OCH3
                        / \  CH
   CH3O·C      CH2  |C
   CH3O·C/ \ C/ \ CH/ \ /CH
           |      |N   |C
            \ / C \ / \ /CH2
          CH  |   CH2
            CH·CH3
```

1) ZIEGENBEIN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 492 (1896). — 2) WACKENRODER, Berzelius' Jahresber., Bd. VII, p. 220 (1826). Ferner QUICKHOLDT, Arch. Pharm., Bd. XLIX, p. 139 (1847); WICKE, Lieb. Ann., Bd. CXXXVII, p. 274 (1866). In neuerer Zeit: R. REICHWALD, Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 721; ADERMANN, ibid., 1891, Bd. I, p. 979. — 3) J. J. DOBBIE u. A. LAUDER, Chem. News, Vol. 70, p. 287 (1895); Proc. chem. soc., 1896—97, p. 101; Vol. XV, p. 129 (1899); Journ. chem. soc., Vol. LXI, LXII, LXV, LXVII, LXXI, LXXV, p. 670 (1899); DOBBIE, LAUDER u. PALIATSEAS, Journ. chem. soc., Vol. LXXIX, p. 87 (1901); Vol. LXXXI, p. 157 (1902). — 4) J. GADAMER, Naturforscher-Vers. Hamburg, Bd. II (2), p. 626 (1901); GADAMER u. BRUNS, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 39 (1901); Bd. CCXL, p. 19, 81; E. SCHMIDT, Arch. Pharm.; Bd.

Das Corybulbin $C_{21}H_{25}NO_4$ enthält 3 CH_3O-Gruppen und 1 OH-Gruppe, welche an Stelle eines der Methoxyle des Corydalins angenommen werden muß. Über die Konstitution dieser Base hat BRUNS[1]) Untersuchungen angestellt. Das Bulbocapnin $C_{19}H_{19}NO_4$ hat 3 Hydroxyle und 1 Methoxylgruppe. Diese drei Basen stehen einander offenbar nahe. Das Corycavin $C_{23}H_{23}NO_6$ weist keine Methoxylgruppe auf. Über die Reaktionen dieser Alkaloide hat ZIEGENBEIN[2]) nähere Mitteilungen gemacht. GADAMER, welcher drei amorphe Basen außer diesen Alkaloiden isolierte, gibt denselben folgende Zusammensetzung: Isocorybulbin $C_{21}H_{25}NO_4$; Corycavamin $C_{21}H_{21}NO_5$; Corydin $C_{21}H_{23}NO_4$.

Die Wurzel und das Kraut von Corydalis nobilis enthält nach BIRSMANN[3]) ganz andere Alkaloide. Von diesen wurde das Corydalinobilin $C_{22}H_{25}NO_5$ dargestellt und untersucht.

II. Gruppe des Fumarins (Protopin).

Das Fumarin ist eines der verbreitetesten Papaveraceenalkaloide. In den Corydalis nächststehenden Gattungen Fumaria, Adlumia und Dicentra ist es das Hauptalkaloid. Aus Fumaria officinalis isolierte schon 1832 PESCHIER[4]) eine Base, Fumarin genannt; in neuester Zeit machte SCHLOTTERBECK[5]) darauf aufmerksam, daß das von ihm aus Adlumia cirrhosa (fungosa Irm.) isolierte Alkaloid dem Protopin, welches in vielen anderen Papaveraceen angegeben worden ist, ebenso sehr entspricht, wie dem Fumarin aus Fumaria und anderen Papaveraceen. In verschiedenen Dicentraarten ist das Fumarin, wie die Base nach Feststellung der Identität mit Protopin aus Prioritätsgründen zu nennen ist [HESSE[6]) benannte 1872 die von ihm im Opium in kleiner Menge gefundene Base als „Protopin"] das Hauptalkaloid. GADAMER[7]) fand hiervon in der Wurzel von Dic. spectabilis (L.) 1 Proz.; FISCHER und SOELL[8]) konstatierten es als Hauptalkaloid neben zwei neuen noch nicht untersuchten Basen in den Knollen von Dic. cucullaria (L.), HEYL[9]) fand es neben noch festzustellenden Begleitbasen auch bei Dic. formosa DC. Ferner ist das von EIJKMAN[10]) in Macleya cordata (W.) als Hauptalkaloid gefundene, auch als „Macleyin" geführte Alkaloid mit Fumarin (Protopin) identisch; derselbe Forscher konstatierte es in der Wurzel von Sanguinaria canadensis L. Wir kennen weiter Fumarin von Glaucium corniculatum [BATTANDIER[11])], Bocconia frutescens L. [BATTANDIER[12])], Glaucium flavum Crantz [MARPMANN, FISCHER[13])]; Eschscholtzia californica [FISCHER[13])], Stylophorum diphyllum Mich. [SCHLOT-

CCXXXVI, p. 212; W. H. MARTINDALE, ibid., p. 214 (1898). — 5) M. FREUND u. JOSEPHI, Lieb. Ann., Bd. CCLXXVII, p. 1 (1893); Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 2411 (1892).

1) D. BRUNS, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 634 (1904). Über die Corydalisbasen vgl. ferner F. PETERS, Arch. exp. Path., Bd. LI, p. 130 (1904). — 2) S. Anm. 1, p. 343. — 3) E. BIRSMANN, Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 35. — 4) PESCHIER, Berzelius' Jahresber. Fortschritte physikal. Wissensch., 1832, p. 245. — 5) SCHLOTTERBECK, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2799 (1900). — 6) HESSE, Lieb. Ann., Suppl.-Bd. VIII, p. 318 (1872). — 7) GADAMER, Apoth.-Ztg., Bd. XVI, p. 621 (1901). — 8) FISCHER u. SOELL, Chem., Centr., 1903, Bd. I, p. 345. — 9) G. HEYL, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 313 (1903). — 10) EIJKMAN, Pharm. Journ. Tr. (3), Tome XIII, p. 87 (1882); Rec. trav. chim. P.-B., Tome III, p. 182 (1884); MURRILL u. SCHLOTTERBECK, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2802 (1900). — 11) J. A. BATTANDIER, Compt. rend., Tome CXIV, p. 1122 (1892) — 12) BATTANDIER, Compt. rend., Tome CXX, p. 1276 (1895). — 13) MARPMANN, Apoth.-Ztg., Bd. XV, p. 746 (1900); R. FISCHER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 421 (1901).

TERBECK und WATKINS, SELLE [1])], Chelidonium majus L. [SELLE, WINTGEN [2])] und Papaver somniferum L. [HESSE [3])].

SCHMIDT [4]) und HOPFGARTNER [5]) gaben der Base die Formel $C_{20}H_{19}NO_5$; Fumarin hat den Charakter einer tertiären Base ohne Methoxylgruppen. Die noch unbekannte Konstitution der Base aufzuklären, hat angesichts der weiten Verbreitung besonderes physiologisches Interesse.

Die Begleitalkaloide des Protopins bei Adlumia und Dicentra sind noch sehr wenig gekannt. SCHLOTTERBECK und WATKINS [6]) berichteten für Adlumia über die Isolierung eines Adlumin $C_{31}H_{39 (oder 41)}NO_{12}$ mit $2\,CH_3O$-Gruppen und eines Adlumidin $C_{30}H_{29}NO_9$.

III. Gruppe des Chelidonins.

Die Papaveraceen der Gattungen Chelidonium, Eschscholtzia, Stylophorum, Glaucium, Sanguinaria, Macleya, Bocconia enthalten eine Reihe von Alkaloiden in verschiedenen Mischungsverhältnissen, von denen das Sanguinarin bereits 1828 von DANA [7]), das Chelidonin 1838 durch GODEFROY und POLEX [8]), das Chelerythrin etwa gleichzeitig durch PROBST [9]), die übrigen aber erst in neuerer Zeit bekannt geworden sind, und teilweise noch nicht ausreichend geklärt wurden.

Das Chelidonin, nach SCHMIDT und HENTSCHKE [10]) von der Zusammensetzung $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$ ist konstatiert im Kraute (Milchsaft) von Chelidonium majus und Stylophorum diphyllum. Die Konstitution ist noch unbekannt. Es gibt mit Phenolen (z. B. Guajakol) und H_2SO_4 Farbenreaktionen [BATTANDIER [11])]. MASING [12]) gewann aus Chelidonium 0,3 bis 1 Proz. Chelidonin.

Als Homochelidonine wurden durch SELLE und SCHMIDT [13]) drei Basen der Zusammensetzung $C_{21}H_{23}NO_5$ bezeichnet, deren Beziehungen zu Chelidonin aber noch nicht bekannt sind. α-Homochelidonin (vielleicht $C_{21}H_{21}NO_5$?) und β-Homochelidonin (die Basen unterscheiden sich durch den Schmelzpunkt) finden sich gemeinsam in der Wurzel von Chelidonium (SELLE), nach WINTGEN [14]) aber auch das γ-Chelidonin. Macleya enthält α- und β-Homochelidonin (HOPFGARTNER). Sanguinariawurzel enthält β- und γ-Homochelidonin [KÖNIG [15])]; Adlumia β-Homochelidonin (SCHLOTTERBECK und WATKINS), Eschscholtzia führt β- und γ-Homochelidonin [FISCHER und TWEEDEN [16])], Bocconia β-Homochelidonin, mit dem wahrscheinlich BATTANDIERS „Bocconin" identisch ist [MURRILL und SCHLOTTERBECK [17])].

---

1) SCHLOTTERBECK u. WATKINS, Ber. chem Ges., Bd. XXXV, p. 7 (1902); E. SCHMIDT u. SELLE, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 441 (1890); SCHMIDT u. KÖNIG, ibid., Bd. CCXXXI p. 136 (1893). — 2) SELLE, l. c., M. WINTGEN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 438 (1901). — 3) S. Anm. 6, p. 344. — 4) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 395 (1901). — 5) K. HOPFGARTNER, Monatshefte Chem., Bd. XIX, p. 179 (1898). — 6) SCHLOTTERBECK u. WATKINS, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 1142. — 7) DANA, Berzelius' Jahresber., Bd. IX, p. 221 (1830); J. SCHIEL, Lieb. Ann., Bd. XLIII, p. 233 (1842). — 8) GODEFROY, Journ. de pharm., Tome X, p. 635 (1824); POLEX, Lieb. Ann., Bd. XVI, p. 77. — 9) PROBST, Lieb. Ann., Bd. XXIX, p. 120 (1839). — 10) SCHMIDT u. HENTSCHKE, Tagebl. Nat.-Vers., 1885, p. 376. — 11) BATTANDIER, Compt. rend., Tome CXX, p. 270 (1895); TYRER, Apoth.-Ztg., Bd. XII, No. 52 (1897). — 12) E. MASING, Arch. Pharm., Bd. CCVIII, p. 224 (1876). Über Chelidonin noch EIJKMAN, Rec. trav. chim. P.-B., Tome III, p. 190 (1884). — 13) E. SELLE, l. c. — 14) M. WINTGEN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 438 (1901). — 15) KÖNIG, Dissert. Marburg, 1890; KÖNIG u. TIETZ, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 145 (1893). — 16) R. FISCHER u. TWEEDEN, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 345. — 17) MURRILL u. SCHLOTTERBECK, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2802 (1900). „Bocconin": BATTANDIER, Compt rend., Tome CXX, p. 1276 (1895).

Sanguinarin ist zuerst von Sanguinaria konstatiert worden und ist vom Chelerythrin nach KÖNIG und TIETZ[1]) sicher verschieden. Es kommt ferner vor bei Stylophorum diphyllum und Macleya cordata [EIJKMAN[2]), MURILL und SCHLOTTERBECK]. Das freie Alkaloid, farblose Kristalle der Zusammensetzung $C_{20}H_{15}NO_4$, ist wenig luftbeständig; seine Salze sind rot gefärbt, woher die Farbe des Sanguinariamilchsaftes herrührt, welcher chelidonsaures und apfelsaures Sanguinarin führt.

Nach DODD[3]) erhält man 1,07 Proz. Sanguinarin aus der Sanguinariawurzel.

In Chelidoniummilchsaft ist diese Base bisher nicht nachgewiesen worden.

Chelerythrin $C_{21}H_{17}NO_4$, ist außer seinem bekannten Vorkommen im orangegelben Milchsafte von Chelidonium noch nachgewiesen in reichlicher Menge in der Eschscholtziawurzel (BATTANDIER); bei Macleya cordata ist im Rhizom etwas Chelerytherin enthalten (MURRILL und SCHLOTTERBECK); auch bei Sanguinaria und Bocconia frutescens ist Chelerythrin nachgewiesen. Die Chelidoniumfrüchte lieferten ORLOW[4]) 0,06 Proz., die Wurzeln bis 0,005 Proz. Chelerythrin. Das Alkaloid kommt endlich auch in Glaucium flavum vor. Das Chelerythrin bildet farblose Kristalle, die aber schon durch die Kohlensäure der Luft gelb gefärbt werden; die Salze sind zitronengelb gefärbt. Erwähnt sei, daß MOLISCH[5]) gezeigt hat, daß man durch Salzsäurezusatz die Chelidoniumalkaloide in den Milchröhren in mikroskopischen Kristallen abscheiden kann, womit deren Lokalisation in dem Milchröhrensystem nachgewiesen wird. Nach TIETZ könnte das Chelerythrin ein Sanguinarinmethylester sein, was aber noch nachzuweisen bleibt. Chelerythrin hat zwei Methoxylgruppen.

Die übrigen Basen sind sehr dürftig bekannt. ORLOW[6]) gab für Chelidonium noch das Chelidoxanthin und Chelilysin als Nebenalkaloide in sehr kleinen Mengen an. Hiervon hat sich, wie schon erwähnt, das Chelidoxanthin als identisch mit Berberin erwiesen. Aus Glaucium flavum bleibt das Glaucin zu erwähnen, welches nach FISCHER[7]) der Formel $C_{21}H_{25}NO_4$ entspricht. Von Stylophorum diphyllum gaben SCHLOTTERBECK und WATKINS[8]) als zwei neue Alkaloide das Stylopin $C_{19}H_{19}NO_5$ und Diphyllin an.

Zu den Papaveralkaloiden gehört bereits das von HESSE[9]) angegebene Rhoeadin, welches in allen Teilen von P. Rhoeas und auch in den Samenkapseln von P. somniferum nachgewiesen wurde, und im käuflichen Opium einen ganz geringfügigen Bestandteil bildet. Das Alkaloid besitzt die Zusammensetzung $C_{21}H_{21}NO_6$, seine Konstitution ist nicht erforscht. Nach PAVESI[10]) ist in Papaver dubium ein vom Rhoeadin verschiedenes Alkaloid enthalten (Aporeïn).

IV. Gruppe des Papaverin und Narkotin.

Eine letzte Reihe von Isochinolinbasen ist in ihrem Vorkommen auf den Milchsaft von Papaver somniferum beschränkt und bildet mithin inte-

1) KÖNIG u. TIETZ, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 145 (1893). — 2) EIJKMAN, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, Ref. p. 442 (1884); Rec. trav. chim. P.-B., T. III, p. 182 (1884). — 3) DODD, Zeitschr. österr. Apoth.-Ver., Bd. XXI, p. 291 (1883). Ferner CARPENTER, Pharm. Journ. T. (4), Tome LI, p. 171 (1879); L. FRANK, Amer. Journ. pharm., Vol. LIII, p. 273 (1881). — 4) ORLOW, Chem. Centr., 1895, Bd. II, p. 305. — 5) H. MOLISCH, Studien üb. d. Milchsaft u. Schleimsaft d. Pfl. (1901), p. 71 ff. — 6) ORLOW, Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 1054. — 7) R. FISCHER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 421 (1901). — 8) S. Anm. 1, p. 345. — 9) O. HESSE, Lieb. Ann., Suppl.-Bd. IV, p. 50 (1865); Lieb. Ann., Bd. CXL, p. 145 (1866); Bd. CXLIX, p. 35 (1869). — 10) V. PAVESI, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 826.

grierende Bestandteile des käuflichen Opium, welches in reinstem Zustande aus dem eingetrockneten Milchsafte dieser Pflanze besteht, der durch Einschnitte in die grüne Kapsel zum Austritt gebracht worden ist. Das Opium enthält noch eine zweite Gruppe von Basen, deren Typus das Morphin ist, und die wegen ihrer eigentümlichen Konstitution eine gesonderte Darstellung im nächsten Paragraphen finden soll.

Der Gehalt an Gesamtalkaloiden im Handelsopium kann 20 Proz. der Substanz weit übersteigen; es liegen Salze dieser Basen vor: hauptsächlich mekonsaure Salze. Da aber die Opiumasche sehr reich an Schwefelsäure ist [WARDEN[1]) gibt von der Opiumasche 37 Proz. K_2O, 23,1 Proz. SO_4, 10,9 Proz. P_2O_5 an], so könnte man auch an die Gegenwart einer gewissen Menge von Alkaloidsulfaten denken; überdies ist durch BROWN[2]) etwas Essigsäure im Opium nachgewiesen. Die weitaus größte Menge der Gesamtbasen entfällt auf die Morphingruppe, und der Morphingehalt allein kann 20 Proz. der Opiumsubstanz überschreiten. Das in größter Menge im Opium nachweisbare Alkaloid der Isochinolingruppe ist das Narkotin, welches im persischen Opium nach HOWARD[3]) $2^1/_2$ Proz. ausmacht. Ein guter Teil der hierher zu zählenden Basen ist noch unzureichend studiert. Am besten kennt man das Papaverin, Narkotin und Narcein, von denen sich einige weitere Alkaloide ableiten lassen.

Das Papaverin, ein von MERCK[4]) in geringer Menge im Opium vorgefundenes Alkaloid (Ausbeute kaum 1 Proz.), das man sonst im Pflanzenreiche noch nicht konstatiert hat, kann aus den Mutterlaugen des Morphins als schwerlösliches Dioxalat mit Oxalsäure abgeschieden werden; es ist dem Hydroberberin isomer: $C_{20}H_{21}NO_4$. Die schönen Untersuchungen von G. GOLDSCHMIEDT[5]) haben seine Konstitution vollständig klargelegt, und es war das Papaverin die erste Pflanzenbase, deren Kohlenstoffkern als Isochinolin sichergestellt werden konnte. Jodwasserstoff spaltet aus Papaverin 4 OCH_3-Gruppen ab.

In der Kalischmelze ergibt die Base einen N-haltigen und einen N-freien Komplex. Der erstere gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Metahemipinsäure und Cinchomeronsäure, und erwies sich als Dimethoxyisochinolin:

CH_3O, CH_3O ... N → CH_3O, CH_3O ... COOH, COOH + COOH, COOH ... N

Dimethoxy-Isochinolin → m-Hemipinsäure + Cinchomeronsäure

Chinolin gibt unter gleichen Bedingungen Chinolinsäure:

COOH, COOH ... N

und Oxalsäure.

1) WARDEN, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1837 (1878). — 2) D. BROWN, Pharm. Journ. Tr., 1876, p. 246. — 3) HOWARD, Pharm. Journ. Tr., 1876, p. 721. — 4) G. MERCK, Lieb. Ann., Bd. LXVI, p. 125 (1848); Bd. LXXII, p. 50 (1850); HESSE, ibid., Bd. CLIII, p. 75 (1870). — 5) G. GOLDSCHMIEDT, Monatshefte Chem., Bd. IV, p. 704 (1883); Bd. VI, p. 372 (1885); ibid., 954; Bd. VII, p. 485; Chem. Centr., 1888, Bd. II, p. 1269; Mon. Chem., Bd. IX, p. 62 (1888). Dann PICTET u. KRAMERS, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 844.

Der N-freie Komplex aus dem Papaverin erwies sich als Dimethyl-Homobrenzkatechin, welches bei der Oxydation Veratrumsäure liefert:

```
                                         1-, 2-, 3-Pyridin-
                        Veratrumsäure       karbonsäure
      C·CH3                 COOH              COOH
  CH//  \CH                /  \              /  \COOH
   |     ||       →       |    |            |    |
  CH   /C·OH3C             \  /OCH3          \  /COOH
     C·OH3C                OCH3                N
```

Das da Papaverin mit Permanganat oxydiert, 1-, 2-, 3-Pyridinkarbonsäure gibt, muß die Verknüpfung des Isochinolin- und Benzolkomplexes folgende sein:

```
      C·OCH3
  HC     \C·OCH3
  HC      /CH
      C
      |
      CH2 —— C    CH                    = Papaverin oder Tetra-
            / \                            methoxybenzyl-
           N   C   C·OCH3                  Isochinolin
           HC  C   C·OCH3
             CH  CH
```

Die Formel enthält kein asymmetrisches C-Atom. In der Tat ist reines Papaverin, wie GOLDSCHMIEDT nachwies, optisch inaktiv.

Für das Laudanosin, ein in sehr kleiner Menge im Opium enthaltenes Alkaloid [HESSE 1871 [1]] hat PICTET und ATHANASESCU [2]) nachzuweisen vermocht, daß es identisch ist mit der rechtsdrehenden Modifikation des N-Methyltetrahydropapaverin:

```
                 CH2
  CH3O/\  /\CH2
  CH3O\/ \/N·CH3
         CH
         CH2                 = C21H27NO4, Laudanosin.

         /OCH3
       OCH3
```

Das gleichfalls von HESSE [3]) entdeckte Laudanin ist einem Tetrahydropapaverin isomer: $C_{20}H_{25}NO_4$, doch konnte GOLDSCHMIEDT [4]) kein Tetrahydropapaverin gewinnen, welches mit Laudanin identisch gewesen wäre. Das in neuerer Zeit von HESSE [5]) bekannt gegebene Opiumalkaloid

1) HESSE, Lieb. Ann., Suppl.-Bd., VIII, p. 318 (1871). — 2) A. PICTET u. ATHANASESCU, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2346 (1900); Compt. rend., Tome CXXXI, p. 689 (1900). — 3) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CLIII, p. 53 (1870). — 4) GOLDSCHMIEDT, Monatshefte Chem., Bd. XIII, p. 691 (1892). — 5) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXII, p. 208 (1894).

Laudanidin ist mit Laudanin isomer, und zwar ist Laudanin die racemische Form der Base, während das Laudanidin die linksdrehende Modifikation vorstellt [HESSE[1])]. Das gleichfalls nach HESSE[2]) isomere Codamin wurde noch nicht aufgeklärt.

Das Narkotin, welches gleichfalls meist weniger als 1 Proz. des käuflichen Opiums beträgt, wurde schon 1817 von ROBIQUET[3]) zuerst abgeschieden, und ist gleichfalls eine dem Papavermilchsaft eigentümliche Substanz, da die Angaben über ein Vorkommen in Aconitumknollen[4]) äußerst dubiös sind. Es liegt im Opium zum größten Teil als freie Base vor, die bei der Extraktion des Opiums mit Wasser fast gänzlich zurückbleibt.

In konzentrierter Schwefelsäure gelöstes Narkotin gibt beim Erwärmen auf Zusatz von $FeCl_3$ oder $NaNO_2$ oder etwas HNO_3 dunkelrote Farbenreaktionen, mit Rohrzucker und Schwefelsäure nach WANGERIN[5]) eine blauviolette Färbung. Ein Verfahren zur quantitativen Narkotinbestimmung gab VAN DER WIELEN[6]) an.

Das Narkotin, dessen Formel $C_{22}H_{23}NO_7$ MATHIESSEN und FOSTER[7]) bestimmten, ist isomer mit Gnoskopin, einem von T. und A. SMITH[8]) entdeckten Opiumalkaloid, in welches es auch beim Erhitzen mit Essigsäure auf 180° übergeht. Das von HESSE im Opium nachgewiesene Hydrocotarnin ist ein hydrolytisches Spaltungsprodukt des Narkotins, welches daraus neben Opiansäure entsteht. Narkotinjodmethylat mit Alkalien erhitzt, liefert Narcein [ROSER, FREUND und FRANKFORTER, FRANKFORTER und KELLER[9])], welches gleichfalls eine lange gekannte Opiumbase ist.

Die wichtige Spaltung, welche das Narkotin bei verschiedenen Oxydationen erleidet:

$$\text{Narkotin } C_{22}H_{23}NO_7 + O + H_2O = C_{10}H_{10}O_5 \text{ (Opiansäure)} + \underset{\text{(Cotarnin)}}{C_{12}H_{15}NO_4}$$

wurde in den grundlegenden Arbeiten WÖHLERS[10]) dargelegt. Cotarnin liefert bei der Oxydation die von WÖHLER und ANDERSON entdeckte einbasische Apophyllensäure, die VONGERICHTEN[11]) als ein betainartiges methyliertes Derivat der Cinchomeronsäure erkannte:

```
          CH   CH
CH3·N<           >C·COOH.
    |     CH   C·CO
    O-----------'
```

Ein weiteres Oxydationsprodukt des Cotarnins mit $KMnO_4$ ist die zwei-

1) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXV, p. 42 (1902). — 2) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CLIII, p. 53; Suppl.-Bd. VIII, p. 272. — 3) ROBIQUET, Ann. chim. phys. (2), Tome V, p. 83 (1817). — 4) T. u. A. SMITH, Pharm. Journ. Tr. (2), Vol. V, p. 317 („Akonellin"). — 5) WANGERIN, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 772. — 6) VAN DER WIELEN, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 938. — 7) MATTHIESEN u. FORSTER, Lieb. Ann., Suppl.-Bd. I, p. 330 (1862); Bd. II, p. 377 (1863). — 8) T. u. A. SMITH, Pharm. Journ. Tr., Vol. IX, p. 82 (1878); Vol. LII, p. 795 (1893). — 9) ROSER, Lieb. Ann., Bd. CCXLVII, p. 167; Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 2974; FREUND u. FRANKFORTER, Lieb. Ann., Bd. CCLXXVII, p. 20; FRANKFORTER u. KELLFR, Amer. chem. journ., Vol. XXII, p. 61. — 10) LIEBIG u. WÖHLER, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVII, p. 97 (1842); WÖHLER, Pogg. Ann., Bd. LXI, p. 532 (1844); Lieb. Ann., Bd. L, p. 1 (1844). — 11) VONGERICHTEN, Lieb. Ann., Bd. CCX, p. 79 (1881).

basische Cotarnsäure, welche ROSER[1]) als Methyl-Methylentrioxyphthalsäure ansah:

```
          CO—CH₂—CO
       /C             CH
CH₃O   C·COOH  C·COOH
```

Infolgedessen wird die Konstitution des Cotarnins in folgender Form angenommen:

```
          CH
CH₂O₂   /    \CH₂—CH₂—NH—CH₃
              ‖
CH₃O  \    /CHO
          CH
```

Bei der Salzbildung kommt es zur Formierung des Pyridinringes hieraus z. B.

```
                 CH₂
CH₂O₂/  \  /  \CH₂
     |    |    |      CH₃
CH₃O \  /  \  /N <
                      Cl
            CH
```

Die Stellung der Methylen- und der Methoxylgruppe wurde noch unbestimmt gelassen. Hydrocotarnin entsteht leicht durch Reduktion aus Cotarninsalzen. Hydrocotarninchlorhydrat entspricht der Form:

```
                 CH₂
CH₂O₂/  \  /  \CH₂  CH₃
     |    |    |   /
CH₃O \  /  \  /N < Cl
                   \
            CH₂     H
```

Das N-freie Spaltungsstück des Cotarnins, die Opiansäure ist eine Aldehydsäure mit zwei Methoxylgruppen, die mit Natronkalk destilliert Methylvanillin gibt. Sie ist

```
      COH
    /    \COOH
   |      |
    \    /OCH₃
      OCH₃
```

Ein Reduktionsprodukt dieser Säure ist das Mekonin, welches in sehr kleiner Menge natürlich im Opium vorkommt, nach FREUND[2]) auch in der Hydrastiswurzel zu finden ist. Mekonin ist die laktonartige Verbindung der Form:

```
      CH₂
    /    \CO——O
   |      |
    \    /OCH₃
      OCH₃
```

welche vom Alkohol der Opiansäure abzuleiten wäre.

---

1) ROSER, Lieb. Ann., Bd. CCXLIX, p. 156 (1888); Bd. CCLIV, p. 334 (1889). — 2) FREUND, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 456 (1889); Lieb. Ann., Bd. CCLXXI, p. 311.

Aus diesen Daten ergibt sich, inwiefern man in der Lage ist, ein Konstitutionsschema des Narkotins zu entwerfen: dazu kommt noch, daß infolge neuerer Arbeiten von FREUND und BECKER[1]) auch die Stellung der Methylengruppe und Methoxylgruppe bestimmt wurde. Das vom Hydrastin durch den Mehrgehalt einer Methoxylgruppe verschiedene Narkotin ist:

```
                      OCH3
                     / \OCH3
                    |   |—CO
                     \ /   |
                      CH—O
                      •
             CH3O     CH
               /O/ \ / \N·CH3
          CH2<  |   |   |
               \O\ / \ /CH2
                      CH2
```

Methoxy-Hydrastin oder Narkotin $C_{22}H_{23}NO_7$.

Das natürliche Gnoskopin ist wahrscheinlich mit dem Narkotin stereoisomer.

Über die Konstitution des natürlichen Hydrocotarnins wurde bereits berichtet.

Oxynarkotin $C_{22}H_{23}NO_8$, welches BECKETT und WRIGHT[2]) im Opium auffanden, besitzt ein Sauerstoffatom mehr als Narkotin und liefert bei der Spaltung und Oxydation Cotarnin und Hemipinsäure:

```
     COOH
    / \COOH
   |   |
    \ /OCH3
     OH3
```

Es ist demnach ein Narkotin, in dem der Opiansäurerest durch einen Hemipinsäurerest ersetzt ist:

```
                      OCH3
                     / \OCH3
                    |   |
                     \ /COOH
                      CO
                      •
                      CH
             CH3O     •
               /O/ \ / \N·CH3
          CH2<  |   |   |
               \O\   \ /CH2
                      CH2
```

Das Narcein, welches durch PELLETIER[3]) zuerst aus Opium dargestellt wurde, ist in sehr geringer Menge (0,1—0,2 Proz.) in demselben enthalten; WINCKLER[4]) wies Narcein auch in den reifen Mohnkapseln

1) M. FREUND u. F. BECKER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 1521 (1903). 2) BECKETT u. WRIGHT, Journ. chem. soc., Vol. XXIX, p. 461 (1875). — 3) PELLETIER, Ann. chim. phys. (2), Tome L, p. 252 (1832); COUERBE, ibid., p. 337 u. Pogg. Ann., Bd. XXV, p. 502 (1832). — 4) WINCKLER, Repert. Pharm., Bd. LIX, p. 1.

nach. Narceinlösungen geben mit verdünnter Jodlösung eine blaue Reaktion beigemengter Stärke, eine blutrote Färbung mit Chlorwasser und Ammoniak [VOGEL[1]], und verschiedene Farbenreaktionen mit Schwefelsäure und Phenolen (Resorcin, Tannin und andere) [WANGERIN[2]]. Die Zusammensetzung von Narcein ist $C_{23}H_{27}NO_8 + 3H_2O$[3]. ROSER[4] wies zuerst die Entstehung von Narcein beim Erhitzen von Narkotinjodmethylat mit Alkalien nach, wofür es einen analogen Fall beim Hydrastinmethyljodid gibt [FREUND und FRANKFORTER[5]]. Es besitzt keine OH-Gruppe; außer den drei nach ZEISEL nachweisbaren Methoxylgruppen hängen zwei weitere CH_3O-Gruppen am Stickstoff [HERZIG und MEYER[6]]. Das Narcein kann deshalb keinen Pyridinring enthalten. FREUND und FRANKFORTER stellen das Narcein durch folgendes Schema dar (worin nur die Stellung der CH_3O-Gruppe in Nachbarschaft der Methylengruppe den neuesten Erfahrungen am Narkotin entsprechend von mir abgeändert wurde).

OCH_3
OCH_3
$COOH$
·
CO
·
CH_3O C CH_2
O·
CH_2
O· C $CH_2 \cdot CH_2 \cdot N = (CH_3)_2$

Eine Reihe noch nicht näher bekannter Opiumbasen seien nur anschließend kurz erwähnt. Über Mekonidin $C_{21}H_{23}NO_4$ und Lanthopin $C_{23}H_{25}NO_4$ berichtete HESSE[7]), Das Cryptopin entdeckten 1857 T. und H. SMITH[8]; es ist nach HESSE $C_{21}H_{23}NO_5$ oder $C_{19}H_{17}NO_3(OCH_3)_2$ und gibt bei der Oxydation mit Permanganat Metahemipinsäure. Das Tritopin [KAUDER[9]] $C_{42}H_{54}N_2O_7$ ist vielleicht entstanden zu denken aus zwei Äquivalenten Laudanosin — O. Das Xanthalin $C_{37}H_{36}N_2O_9$ [SMITH[10]] ist nicht näher erforscht. Ebenso HESSEs Opionin (1885), und die von demselben Forscher[11] aus unreinen Papaverinpräparaten abgetrennten Alkaloide Pseudopapaverin $C_{21}H_{21}NO_4$ und Papaveramin $C_{21}H_{25}NO_6$.

§ 8.

Alkaloide der Morphingruppe.

Die weiteren im Milchsafte des Papaver somniferum vorfindlichen Basen leiten sich nicht vom Isochinolin ab, sondern repräsentieren einen

1) A. VOGEL, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 906 (1874). — 2) A. WANGERIN, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 58. — 3) FREUND u. FRANKFORTER, Lieb. Ann., Bd. CCLXXVII, p. 20 (1893). — 4) ROSER, Lieb. Ann., Bd. CCXLVII, p. 167 (1888). — 5) FREUND u. FRANKFORTER, l. c., 1893; FRANKFORTER, Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 291. — 6) HERZIG u. MEYER, Monatshefte Chem. Bd. XVI, p. 599. — 7) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CLIII, p. 47; Suppl.-Bd. VIII, p. 261 (1870). — 8) T. u. H. SMITH, Pharm. Journ. (2), Bd. VIII, p. 595 (1857). — 9) KAUDER, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 119 (1890). — 10) T. u. H. SMITH, Pharm. Journ. Tr., Vol. LIII, p. 793 (1893). — 11) O. HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXVIII, p. 190 (1903).

gesonderten, im Pflanzenreiche bisher nicht wiedergefundenen Typus, welcher sich vor allem im Hauptalkaloid des Opiums, dem Morphin, darbietet. Die Alkaloide der Morphingruppe enthalten einen Phenanthrenkern. Durch die Untersuchungen von PSCHORR[1]) und dessen Mitarbeitern ist jetzt der Zusammenhang zwischen den Alkaloiden der Papaveringruppe und der Morphingruppe etwas klarer geworden. Man konnte für das Apomorphin eine Formel aufstellen, welche sich mit der Papaverinformel in Parallele bringen läßt:

```
Papaverin:                              Apomorphin:
            CH2 N                              CH  N—CH3
   /\  /\ C /\ CH                        /\   /\ C /\ CH2
  |  ||  |  ||                          |  | |  | \H |
H3CO\/ \/  /\ /CH                     OH\/ \/ \/ \/ CH2
  H3CO  |  |                            OH  |  |
   H3CO\/\/                                  \/
        OCH3
```

Es ist PSCHORR in der Tat bereits gelungen, vom Amino-tetrahydro-N-methyl-Papaverin aus zu einem Phenanthrenderivat zu gelangen.

Morphin, dessen Gewinnung aus Opium in den ersten Jahren des 19. Jahrhunderts trotz vielfacher Bemühungen [SÉGUIN[2]) u. a.], nicht gelang, wurde bekanntlich 1817 durch SERTÜRNER[3]) als die erste Pflanzenbase erkannt und rein dargestellt; es ist aus anderen Pflanzen mit Sicherheit nicht bekannt. BAUDET und ADRIAN[4]) gaben es für Eschscholtzia californica an, COMBS[5]) für den Milchsaft von Argemone mexicana; doch ist die letztere Angabe schon durch SCHLOTTERBECK[6]) widerlegt, welcher nur Fumarin, angeblich auch Berberin, aus dieser Pflanze gewinnen konnte; dubiös ist auch das angebliche Morphinvorkommen in den Blüten von Papaver Rhoeas, noch mehr der natürliche Ursprung eines von LADENBURG[7]) untersuchten morphinhaltigen Präparates, das nach Angaben des Einsenders aus Humulus Lupulus stammen sollte.

Die Menge des im Opium vorhandenen Morphins geht in den Handelssorten nicht unter 5 Proz. hinunter, wenn die Ware gut ist, und erhöht sich meist auf 10—14 Proz., ja erhebt sich in sehr alkaloidreichen Sorten bis zu 26 Proz.[8]). Die Base läßt sich sehr einfach durch Extraktion des Opiums mit heißem Wasser und fraktionierte Fällung des Extraktes mit Ammoniak gewinnen. Über die quantitative Bestimmung des Morphins im Handelsopium existiert eine sehr große Literatur, ohne daß jedoch bisher das Problem in ganz befriedigender Weise gelöst wäre. Hier kann nur kurz auf die Arbeiten von FLÜCKIGER, PERGER, GORDIN und PRESCOTT, REICHARD[9]) und anderer Forscher ver-

1) R. PSCHORR, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1926 (1904). — 2) A. SÉGUIN (1804); Ann. de chim., T. XCII, p. 225 (1814). — 3) F. W. SERTÜRNER, Gilb. Ann., Bd. LVII, p. 183 (1817); Bd. LIX, p. 50 (1818); Ann. chim. phys. (2), Tome V, p. 21 (1817). Hierzu VOGEL, Schweigg. Journ., Bd. XX, p. 190 (1817); ROBIQUET, Ann. chim. phys. (2); Bd. V, p. 275 (1817). — 4) BAUDET u. ADRIAN, Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 197. — 5) COMBS, Just botan. Jahresber., 1897, Bd. II, p. 5. — 6) SCHLOTTERBECK, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 1171. — 7) LADENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 783 (1886). — 8) Vgl. CLEAVER, Arch. Pharm., Bd. CCXIII, p. 177 (1878); TEEGARTEN, Pharm. Ztg. Rußland, 1882, p. 747. — 9) FLÜCKIGER, Zeitschr. allg. österr. Apothek.-Ver., 1879, p. 337; A. PETIT, Journ. pharm. chim. (4), Tome XXIX, p. 159 (1879); YVON, ibid., p. 332; PERGER, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIX, p. 97 (1884); GORDIN u. PRES-

wiesen werden, die bei Ausmittelung einer für künftige physiologische Studien über Morphin tauglichen Methode nach verschiedenen Richtungen hin Anregung bieten. Das Morphin, eine starke Base, deren Salze in Wasser leicht löslich sind, reduziert Silberlösung und andere reduzierbare Stoffe, worauf viele qualitative Morphinproben beruhen, auf die unmöglich ausführlich hier eingegangen werden kann. Morphin gibt eine Farbenreaktion mit Schwefelsäure und Ammoniummolybdat [Fröhde, Nagelvoort[1]]; Violettfärbung nach Erwärmen mit konzentrierter H_2SO_4, Zufügen eines Kriställchens Eisenvitriols und Zufügung von Ammoniak [Jorissen[2]]; mit einigen Tropfen H_2SO_4 und Kaliumarsenat verriebenes Morphin ergibt, wenn man zur Probe etwas Wasser zufügt und mit Chloroform ausschüttelt, eine Violettfärbung des Chloroforms [Donath[3]]; schwefelsaure Morphinlösung mit Bleisuperoxyd geschüttelt erzeugt eine Rosafärbung [Fleury[4]]; auch mit Schwefelsäure und Titansäureanhydrid oder Vanadinsäure gibt Morphin Farbenreaktionen [Reichard[5]]. Ferner wurden zum Morphiumnachweise verwendet Formalin $+ H_2SO_4$ [Marquis und Kobert[6]] und Formaldoxim [Reichard[7]]. Bekannte Morphinreaktionen sind schließlich die Blaufärbung von konzentrierteren Morphinsalzlösungen mit neutralem Eisenchlorid und die schöne rotviolette Reaktion einer Lösung von Morphin in konzentrierter H_2SO_4 mit Salpetersäure[8]. Zu mikrochemischen Zwecken scheint von diesen Reaktionen noch keine in Verwendung gekommen zu sein; es diente nur die Fällung mit Jodjodkaliumlösung zum allgemeinen Nachweise der Papaveralkaloide.

Morphin hat die Zusammensetzung $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$ [Laurent[9]]. Bei der Destillation von Morphin mit Zinkstaub liefert es, wie Vongerichten und Schrötter[10] zuerst fanden, viel Phenanthren, ferner Pyrrol, Pyridin, Chinolin. Das stickstoffreie Phenanthren hat die Struktur:

```
     CH   CH        CH   CH
                C    C                    C6H4—CH
CH <                          > CH   oder:  |     ||
            C         C    CH             C6H4—CH
               CH   CH
```

Gleichzeitig machte Grimaux[11] die Entdeckung, daß das Morphin als Phenol aufzufassen sei und ein Morphinmethyläther in dem natürlichen Opiumalkaloid Codein zu erblicken sei.

---

cott, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 380 (1899); Merck, Jahresbericht 1901, p. 1; C. Reichard, Chem.-Ztg., Bd. XXIV, p. 1061; Bd. XXV, p. 816, 328 (1901); Dieterich, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXIX, p. 484 (1890).

1) Fröhde, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. V, p. 214; Nagelvoort, Arch. Pharm., Bd. CCIX, p. 249 (1876); G. Bruylants, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 1043. — 2) A. Jorissen, Just bot. Jahresber., 1880, Bd. I, p. 350. — 3) Donath, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXIII, p. 563 (1886); C. Reichard, Chem.-Ztg., Bd. XXVIII, p. 1102 (1904). — 4) Fleury, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 1370. — 5) C. Reichard, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XLII, p. 95 (1903). — 6) Marquis, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 249; R. Kobert, ibid., 1899, Bd. II, p. 149. — 7) C. Reichard, Pharm. Ztg., Bd. XLIX, p. 523 (1904). — 8) Weitere Angaben über Morphinreaktionen vgl. Fresenius, Anleitung z. qualitat. Analyse, 16. Aufl. (1895), p. 567 ff. — 9) Laurent, Journ. de pharm. (3), Vol. XIV, p. 302. — 10) E. Vongerichten u. K. Schrötter, Lieb. Ann., Bd. CCX, p. 396 (1881); Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 1487, 2179 (1882). — 11) E. Grimaux, Compt. rend., Tome XCII, p. 1140; Tome XCIII, p. 67 (1881); Dott, Hesse, Pharm. Journ. Tr., 1882, p. 1009 u. 1029.

Das dem Papavermilchsafte gleichfalls völlig eigentümliche Codein, durch ROBIQUET[1]) zuerst dargestellt, dann durch ANDERSON[2]) studiert, macht 0,3—2,0 Proz. des Handelsopiums aus, und ist vom Morphin im Opiumwasserextrakt dadurch trennbar, daß Ammoniak nur das Morphin fällt. Im übrigen teilt es die meisten Farbenreaktionen des Morphins. Ein Bestimmungsverfahren für den Codeingehalt des Opium gab VAN DER WIELEN[3]) an. Die Formel des Codeins: $C_{18}H_{21}NO_3$ stellte GERHARDT[4]) fest. MATTHIESSEN und WRIGHT[5]) erhielten zuerst aus einem chlorierten Codein beim Erhitzen mit HCl Chlormethyl und Apomorphin; definitiv wurde der Charakter des Codein als Methoxy-Morphin durch die gelungene Methylierung des Morphins und Codeinsynthese von GRIMAUX erwiesen.

Codein-Jodmethylat gibt, mit Ag_2O gekocht, Codeinmethylhydrat, eine Ammoniumbase; letztere ergibt, mit KOH gekocht, unter Wasserabspaltung ein Methylcodein. Dieses Methylcodein liefert wieder mit HCl erhitzt, ein N-freies Spaltungsstück und ein stickstoffhaltiges Spaltungsstück: Methyldioxyphenanthren und Dimethyloxäthylamin[6]):

Codein-Jodmethylhydrat Methylcodein („Methylmorphimethin")

$$OH \cdot OCH_3 \cdot C_{17}H_{17}O \equiv N\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown OH\end{matrix} - H_2O = \begin{matrix}CH_3O \diagdown \\ OH \diagup\end{matrix} C_{17}H_{16}O : N \cdot CH_3$$

Methylcodein Methyldioxyphenanthren Dimethyl-Oxyäthylamin

$$\begin{matrix}CH_3O \diagdown \\ OH \diagup\end{matrix} C_{17}H_{16}O : N \cdot CH_3 - H_2O = \begin{matrix}CH_3O \diagdown \\ OH \diagup\end{matrix} C_{14}H_{18} + C_2H_4\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown N\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3\end{matrix}\end{matrix}$$

Man bezeichnet das Dioxyphenanthren, dem in der Morphinstruktur große Bedeutung zukommt, als „Morphol" [7]). Mit Chromsäure oxydiert, gibt es Morpholchinon, welches bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Phthalsäure liefert; außerdem liefert Morphin in der Kalischmelze Protokatechusäure [BARTH und WEIDEL[8])]. Deswegen und im Zusammenhange mit der Farbstoffnatur des Morpholchinons wird von VONGERICHTEN eine Stellung der beiden OH-Gruppen in Orthostellung dem chromophoren Kern möglichst angenähert angenommen („Alizarinstellung"). Nach den Synthesen von PSCHORR[9]) wäre Morphol:

```
    CH    CH       C·OH C·OH
HC<=====>C   C<---  --->CH
    \   /     \        /
    HC  C<===>C     CH
         CH  CH
```

Die Verbindung des Dimethyl-Oxyäthylamins mit dem Phenanthrenkern ist nach KNORR[10]) wahrscheinlich eine ätherartige, durch den Sauerstoff des Amins vermittelte, so daß die Morphinformel als

1) ROBIQUET, Ann. chim. phys. (2), Tome LI, p. 225 (1832). — 2) TH. ANDERSON, Lieb. Ann., Bd. LXXVII, p. 341 (1851). — 3) VAN DER WIELEN, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 938. — 4) GERHARDT, Ann. chim. phys. (3), Tome VII, p. 253 (1843). — 5) MATTHIESSEN u. WRIGHT, Lieb. Ann., Suppl.-Bd. VII, p. 364 (1869). — 6) Vgl. VONGERICHTEN u. SCHRÖTTER, l. c.; VONGERICHTEN u. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 794 (1886); KNORR, ibid., Bd. XXII, p. 1113 (1889); Bd. XXVII, p. 1147 (1894). — 7) VONGERICHTEN, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 2439 (1897). — 8) BARTH u. WEIDEL, Monatshefte Chem., Bd. IV, p. 700 (1883). — 9) PSCHORR, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 4412 (1902); Bd. XXXIII, p. 1810 (1900). — 10) KNORR, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 1117 (1889).

$$\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} > C_{14}H_{10} < \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \quad N \cdot CH_3 \\ O \end{matrix}$$

anzuschreiben wäre.

Den darin angenommenen Ring

$$O < \begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix} > NH$$

nennt man Morpholinring. Morpholin ist demnach ein inneres Anhydrid des Diäthanolamins:

$$\begin{matrix} CH_2OH - CH_2 \\ CH_2OH - CH_2 \end{matrix} > NH.$$

Morpholin, welches auch künstlich dargestellt werden konnte, hat Eigenschaften, welche sehr an das Piperidin erinnern [KNORR[1]]. Als das wahrscheinlichste Strukturschema des Morphins und Codeins ist nach KNORR[2]) folgendes anzunehmen:

Morphin: OH; CH_2-O-; CH_2; H; N; H; H_2; CH_3; OH; H_2

Codein: CH_3O; CH_2-O-; CH_2; H; N; H; H_2; CH_3; OH; H_2

Morphin Codein

Bemerkt sei, daß die physiologische Wirkung des Morphins nach VAHLEN[3]) an dem Phenanthren-Spaltungsteil des Morphins hängt. Das Isomorphin, welches man aus Brommorphin bei der Zersetzung desselben mit Wasser erhielt[4]) wurde im Opium nicht gefunden. Das pharmakologisch wichtige Apomorphin $C_{17}H_{17}NO_2$, welches aus Morphin bei der Einwirkung verschiedener Wasser entziehender Agentien gebildet werden kann, ist nach neuen Untersuchungen von PSCHORR und VONGERICHTEN[5]) nicht einfach als durch Wasserabspaltung entstehend zu denken, sondern entsteht wohl durch tiefer greifende Umgestaltung der Morphinstruktur.

Pseudomorphin, eine von PELLETIER und THIBOUMÉRY[6]) im Opium zuerst gefundene, nur in sehr kleiner Menge im Papavermilchsaft vorhandene Base, ist nach HESSE[7]) identisch mit Oxymorphin, welches durch Oxydation des Morphins entstehen könnte nach der Gleichung: $2\,C_{17}H_{19}NO_3 + O = H_2O + C_{34}H_{36}N_2O_6$. Doch ist aus ganz reinem Morphin diese Base noch nicht künstlich darstellbar gewesen.

Thebain, entdeckt im Opium 1835 durch PELLETIER und THIBOUMÉRY[8]), bildet 0,2—2 Proz. des Handelsopiums; seine Entdecker, die

1) KNORR, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 918; Bd. XXXII, p. 732, 736, 742 (1899); Lieb. Ann., Bd. CCCI, p. 1 (1898); Bd. CCCVII, p. 171. — 2) KNORR, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 747 (1899); Bd. XXXVI, p. 3080 (1903). — 3) E. VAHLEN, Arch. exp. Pathol., Bd. L, p. 123 (1903). — 4) Vgl. SCHRYVER u. LEES, Proc. chem. Soc., Vol. XVII, p. 54 (1901). — 5) PSCHORR, JAECKEL u. FECHT, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 4377 (1902); VONGERICHTEN u. MÜLLER, ibid., Bd. XXXVI, p. 1590 (1903). — 6) PELLETIER u. THIBOUMÉRY, Journ. pharm. (2), Vol. XXI, p. 569 (1835). — 7) O. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CXLI, p. 87 (1867); Suppl.-Bd. VIII, p. 267 (1871); POLSTORFF, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 1760. — 8) PELLETIER u. THIBOUMÉRY, Lieb. Ann., Bd. XVI, p. 38 (1835).

es für ein Isomeres des Morphins hielten, nannten es „Paramorphin", COUERBE [1]) gab ihm den Namen Thebain, ANDERSON [2]) ermittelte seine Zusammensetzung $C_{19}H_{21}NO_3$. Zu seiner Isolierung wird die Unlöslichkeit des Alkaloides in überschüssiger Kalkmilch benützt.

Wenn Thebain mit Essigsäureanhydrid gekocht wird, so liefert es analog dem Codein ein stickstofffreies Spaltungsprodukt, das Acetylderivat des „Thebaols" und ein Amin: Methyl-Oxäthylamin [FREUND [3])]. Thebainjodmethylat ergibt Acetylthebaol und Dimethyl-Oxäthylamin. Wie FREUND nachwies, ist das Thebaol ein dimethyliertes Tri-Oxyphenanthren, und Morphin, Codein und Thebain stehen nach ROSER und HOWARD in folgender naher Beziehung:

Morphin	Codein	Thebain
$C_{17}H_{17}NO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	$C_{17}H_{17}NO\begin{cases}OH\\OCH_3\end{cases}$	$C_{17}H_{15}NO\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\end{cases}$

Durch die Synthesen PSCHORRS [4]) ist der Nachweis erbracht worden, daß Methylmorphol (das aus dem Codein stammende), und Thebaol (das aus dem Thebain stammende N-freie Phenanthrenspaltungsstück) folgendem Schema entsprechen:

Methylmorphol: OH OCH$_3$ Thebaol: CH$_3$O OH OCH$_3$

Die Tatsache, daß Thebain direkt spaltbar ist, unter Bildung eines Trioxyphenanthrenderivates: das Codein aber nur auf dem Umwege einer Überführung in ein Methylderivat („Morphithetin") wird von FREUND dadurch erklärt, daß Codein und Morphin von einem Tetrahydro-, Thebain aber von einem Dihydrophenanthren abstammen. KNORR [5]) hat nun gefunden, daß ein Oxydationsprodukt des Codeins, das Codeinon $C_{18}H_{19}NO_3$ ganz analog dem Thebain direkt in Aethanolmethylamin und Phenanthrenderivat spaltbar ist:

$$\text{Thebain}\quad C_{17}H_{15}\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\end{cases} = \begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2\cdot N\begin{cases}H\\CH_3\end{cases}\end{matrix} + \text{(CH}_3\text{O, OH, CH}_3\text{O-Phenanthren)}$$

$$\text{Codeinon}\quad C_{17}H_{16}NO\begin{cases}:O\\OCH_3\end{cases} = \begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2\cdot N\begin{cases}H\\CH_3\end{cases}\end{matrix} + \text{(CH}_3\text{O, OH, OH-Phenanthren)}$$

---

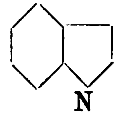
1) J. P. COUERBE, Ann. chim. phys. (2), Tome LIX, p. 153 (1835). — 2) ANDERSON, Lieb. Ann., Bd. LXXXVI, p. 186. — 3) M. FREUND, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 1357 (1897); Bd. XXXII, p. 176 (1899). — 4) PSCHORR, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 4412 (1902); Bd. XXXIII, p. 1810 (1900). — 5) L. KNORR, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 3074 (1903).

Aus dem Methoxy-Dioxyphenanthren aus Codeinon konnte Methylthebaol gewonnen werden, weswegen es die gleiche Struktur haben muß, wie das Thebaol, welches dasselbe Methylthebaol liefert. Daraus schloß KNORR, daß Codeinon und Thebain sich nur dadurch unterscheiden, daß eine Gruppe CO · CH im Codeinon gegen den Komplex C · OCH_3 : C im Thebain vertauscht ist: d. h. das Thebain ist der Methyläther der Enolform des ketonartigen Codeinons.

Die Physiologie der Papaveralkaloide ist noch sehr wenig bearbeitet. Einige Versuche, auf die bereits gelegentlich hingewiesen wurde, verdanken wir CLAUTRIAU [1]). Dieser Forscher unternahm es, durch wiederholte Bestimmungen des Alkaloidgehaltes in den Geweben der reifenden Mohnkapsel die Abnahme der Gesamtalkaloide in der Frucht während der Samenreife festzustellen. Dieses Ergebnis ist jedoch nach keiner Richtung hin zu verwerten, und sagt weder aus, daß das stickstoffhaltige Material der Opiumbasen bei der Eiweißbildung in den reifenden Samen Verwendung findet (dazu ist es kaum ausreichend); noch daß die Alkaloide keine andere bestimmte Rolle im Stoffwechsel erfüllen. Die Meinung CLAUTRIAUS und ERRERAS, daß die Lokalisation in dem Milchsaftsystem und in den peripheren Geweben für eine biologische Bedeutung als Schutzstoffe spricht, ist gewiß beachtenswert; doch läßt sie die Frage nach der chemischen Bedeutung dieser Substanzen im Stoffwechsel gänzlich unberührt.

Achtundvierzigstes Kapitel: **Indolderivate im pflanzlichen Stoffwechsel.**

Vom Indol oder Benzopyrrol



ableitbare Substanzen sind im Pflanzenreiche sehr weit verbreitet. Da wir heute wissen, daß bei Spaltungen von Eiweißstoffen Derivate des Indols ganz allgemein aufzutreten pflegen, vor allem die bei der Eiweißhydrolyse selbst nachgewiesene Skatolaminoessigsäure, ferner Indol und Skatol bei der Kalischmelze von Eiweißsubstanzen; da endlich bei der bakteriellen Eiweißfäulnis ebenfalls Indol und Skatol auftreten, so liegt es nahe für diese Pflanzenstoffe, an einen Ursprung aus Eiweißspaltungsprodukten zu denken. Es ist jedoch nicht aufgehellt, warum Indolderivate in manchen Fällen reichlich als Stoffwechselprodukte erscheinen, in anderen aber nicht. Übrigens ist es auch nicht ausgeschlossen, daß der Benzopyrrolring noch auf andere Weise als im Komplex der Eiweißbildungsvorgänge im Pflanzenorganismus erzeugt wird.

Der Benzolring ist im Indol und dessen Derivaten viel fester und weniger reaktionsfähig als der Pyrrolring. Schon die Indolsynthese von

1) CLAUTRIAU, Bull. Soc. Belg. Microscop., Tom. XVIII (1894).

BAEYER und EMMERLING[1]) aus o-Nitrozimmtsäure, welche beim Schmelzen mit Kali Indol liefert, zeigte einen Zusammenhang des Indols mit aromatischen (Ortho-)Aminosäuren an. Ebenso bildet die bekannte HEUMANNsche Synthese des Indigotin aus Phenylglycin oder Anilidoessigsäure ein Beispiel, wie aromatische Aminosäuren in Indolderivate übergehen können [2]).

Physiologische Anwendungen einschlägiger Tatsachen ließen sich jedoch noch nicht machen. Von biochemischem Interesse ist andererseits die Beziehung des Indols und seiner Alkylderivate zum Chinolin. Indol gibt, ähnlich wie Pyrrol beim Erhitzen mit Alkyljodiden Pyridin liefert, unter den gleichen Verhältnissen Chinolinderivate.

Vor kurzem konnte nun ELLINGER [3]) zeigen, daß verfüttertes Tryptophan im Tierorganismus in Kynurensäure oder γ-Oxy-β-Chinolinkarbonsäure übergeht, womit eine wichtige Direktive dafür gegeben wird, wie man sich die Bildung von Chinolinderivaten in der Pflanzenzelle zu denken hat.

Das Indol ist eine mit den Wasserdämpfen flüchtige Substanz von eigentümlichem fäkalartigen Geruche und schwach basischen Eigenschaften. Seine Dämpfe und Lösungen färben einen mit Salzsäure befeuchteten Holzspan kirschrot.

Indol selbst wird von vielen Bakterien auf eiweißhaltigem Nährsubstrate reichlich gebildet. Da sehr häufig gleichzeitig salpetrige Säure aus vorhandenen Nitraten produziert wird, ist die Indolbildung durch Schwefelsäurezusatz zu der Kulturflüssigkeit an der roten Nitroso-Indolreaktion leicht zu erkennen. Diese Reaktion wurde zuerst bei Vibrio cholerae asiaticae durch POEHL, BUJWID, DUNHAM, ALI-COHEN[4]) aufgefunden, sodann von PETRI[5]) studiert. SALKOWSKI[6]) zeigte zuerst, daß diese als „Cholerarotreaktion" bezeichnete Eigentümlichkeit nichts anderes ist, als die schon von NENCKI[7]) 1875 beschriebene Nitroso-Indolreaktion, und daß sie auf der gleichzeitigen Gegenwart von salpetriger Säure und Indol in den Kulturen beruht. Den Farbstoff, welcher bei der Cholerarotreaktion entsteht, hat BRIEGER[8]) genauer untersucht und gezeigt, daß dieses violette Pigment bei der Reduktion mit Zinkstaub Indol liefert. Übrigens wurde späterhin eine große Zahl anderer Bakterien als Indolbildner bekannt; so werden in der Zusammenstellung bei FLÜGGE[9]) der Bacillus der Kaninchenseptikämie, Bacillus Marsiliensis Rietsch-Jobert, Bacillus mustelae septicus, Bac. coli communis und icterogenes namhaft gemacht. Nach MORRIS[10]) sind starke Indolbildner Bac. murisepticus, Bact. coli anindolicum, schwächere pyocyaneus, typhi und andere, nach

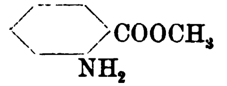
1) A. v. BAEYER u. A. EMMERLING, Ber. chem. Ges., Bd. II, p. 679 (1869). — 2) HEUMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3043 (1890); W. HENTSCHEL, Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 198 (1898). Darstellung von Indol aus Indoxyl; VORLÄNDER u. APELT, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1134 (1904); D. VORLÄNDER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 1683 (1902), ibid., p. 1699. Über die interessante Geschichte der Indolsynthesen vgl. die Darstellung des Begründers derselben: A. v. BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII (III), Anlage IV, p. LI (1900). — 3) A. ELLINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1801 (1904). — 4) O. BUJWID, Zeitschr. Hyg., Bd. II, p. 52 (1887); E. K. DUNHAM, ibid., p. 337; CH. ALI-COHEN, Chem. Centr., 1887, p. 1259. — 5) R. J. PETRI, Chem. Centr., 1890, Bd. I, p. 809. — 6) E. SALKOWSKI, Virch. Arch., Bd. C, p. 366; Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 123. — 7) NENCKI, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 727 (1875). — 8) BRIEGER, Deutsche med. Wochenschr., 1887, p. 303, 469. Zur Cholerarotreaktion auch L. SPIEGEL, Chemik.-Ztg., Bd. XVII, p. 1563 (1893); BEIJERINCK, Centr. Bakter., Bd. XII, p. 715 (1892). — 9) FLÜGGE, Die Mikroorganismen, 3. Auflage, Bd. II, p. 406, 405, 365, 373 (1896). — 10) M. MORRIS, Arch. Hyg., Bd. XXX, p. 304 (1897).

JONES[1]) auch Bac. carotovorus. Zum Nachweise des Indols wird zweckmäßig nach MORRIS der Kulturflüssigkeit etwas Kaliumnitrit vor dem Schwefelsäurezusatz zugefügt. Bemerkenswert ist, daß bei Gegenwart von Zucker die Indolproduktion nach mehrfachen Angaben unterbleibt [KRUSE, GORINI, SMITH[2])].

Es ist zu untersuchen, ob die gesamte gebildete Indolmenge einfach stets auf Kosten der aus Eiweiß hydrolytisch abgespaltenen Skatolaminoessigsäure gebildet wird, oder ob wenigstens in manchen Fällen andere Indolsynthesen stattfinden können.

Bei Phanerogamen ist das Vorkommen von Indol in den flüchtigen Riechstoffen mancher Blüten konstatiert worden. Nach A. HESSE[3]) soll im Jasminblütenöl 2,5 Proz. Indol enthalten sein; auch das Orangenblütenöl wurde indolhaltig gefunden.

Zur Isolierung des Indols wurde hier die Herstellung der aus Methylalkohol kristallisierbaren Natriumbisulfitverbindung des Indols benützt; hierin verhält sich Indol wie ein Aldehyd. VERSCHAFFELT[4]) empfahl zum Indolnachweis die von GNEZDA[5]) aufgefundene Indolreaktion: Schmelzen der Probe mit Oxalsäure, wobei im Falle von Indolgegenwart ein rotes Sublimat erhalten wird. Nach VERSCHAFFELT tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine rosenrote Färbung von konzentrierter Oxalsäurelösung durch Indol- oder Skatoldämpfe ein. BORZÌ[6]) wies durch die gleiche Reaktion Indol in den Blüten von Visnea Mocanera L. nach. Andere Fälle dürften wohl noch gefunden werden. Ferner besitzen die Blätter der Rubiacee Paederia foetida L. intensiven Fäkalgeruch. Nach BOORSMA[7]) dürfte es sich hier um Indolproduktion handeln. Von Interesse ist das gemeinsame Vorkommen des Indols bei Jasminum und Citrus mit Anthranilsäuremethylester:



welcher, wie das Indol, ein Spaltungsprodukt des Indigotins darstellt. Vielleicht haben beide Substanzen einen gemeinsamen Ursprung in Indolkernen von Eiweißsubstanzen. Nach HESSE[8]) soll jedoch in frisch extrahiertem Öl das Indol ganz fehlen und erst in den abgepflückten Blüten sich entwickeln, was noch näher zu verfolgen bleibt.

Das β-Methylderivat des Indols, das Skatol: $C_6H_4\langle{}^{C \cdot CH_3}_{NH}\rangle CH$, welches als Produkt verschiedener Eiweißspaltungen erhalten wird, namentlich in dem hydrolytisch aus Protein abspaltbaren Kern der Skatolaminoessigsäure oder des Tryptophans vorliegt, kennt man als nativen Pflanzenstoff aus dem Holze der javanischen Celtis reticulosa Miq., aus dem es in einer Quantität von weniger als 1 Proz., ohne Beimengung

1) L. R. JONES, Centr. Bakt. (II), Bd. VII, p. 65 (1901). — 2) KRUSE, Zeitschr. Hyg., Bd. XVII; p. 48; GORINI, Centr. Bakt., Bd. XIII; TH. SMITH, Journ. exp. med., 1897. — 3) A. HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 2611 (1899). — 4) E. VERSCHAFFELT, Recueil trav. botan. Néerl., No. 1 (1904). — 5) J. GNEZDA, Compt. rend., Tome CXXVIII, p. 1584 (1899). Eine andere Reaktion gibt noch HERVIEUX an: Compt. rend. soc. biol., Tome LVI p. 623 (1904). — 6) A. BORZÌ, Atti accad. Linc. Roma (5), Vol. XIII (I), p. 372 (1904). — 7) BOORSMA, Mededeel. s'Lands Plantentuin, Vol. XXXI (1900). — 8) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 1590 (1900). Vgl. hierzu ERDMANN, ibid., Bd. XXXIV, p. 2281 (1901).

von Indol, erhalten wird [DUNSTAN[1])]. Die Bildung des Skatols in diesem Falle ist noch nicht aufgeklärt. Skatol hat einen bedeutend höheren Schmelzpunkt als Indol (95°) und besitzt intensiv fäkalartigen Geruch.

Der aus Pflanzen am häufigsten erhältliche Abkömmling des Indols ist der bekannte blaue Indigofarbstoff oder das Indigotin, welches seit den ältesten Kulturepochen aus Isatis tinctoria, mehreren Indigoferaarten hergestellt wurde, und erst in jüngster Zeit in großem Maßstabe auf synthetischem Wege hergestellt werden konnte.

Das Indigotin wurde bereits in den Händen der älteren Untersucher, unter denen besonders CHEVREUL[2]) hervorragt, eine wichtige Quelle für Fortschritte in der Kohlenstoffchemie: von ihm ausgehend, lernte man die Pikrinsäure kennen[3]), sowie das Anilin und die Anthranilsäure [UNVERDORBEN, FRITZSCHE[4])]. Schon CHEVREUL erkannte, daß das Indigotin in den Pflanzen nicht vorgebildet ist, sondern sich aus ungefärbten Pflanzensubstanzen unter der Einwirkung des Luftsauerstoffes bilde; andererseits war der Übergang des Indigotins in ungefärbte Produkte durch Reduktion schon von VAUQUELIN studiert worden. Man kam so zu der Meinung, daß Indigo in den Pflanzen „im Minimum der Oxydation" vorliege, als „Indigweiß". SCHUNCK[5]) machte zuerst darauf aufmerksam, daß die Stammsubstanz des pflanzlichen Indigotin glykosidische Natur besitzt. Er nannte diese Substanz Indikan, und lehrte, daß dieselbe durch verdünnte Säuren und Enzyme leicht in Zucker („Indiglucin") und Indigblau gespalten werde. Schon 1825 hatte BRACONNOT[6]) bekannt gemacht, daß im menschlichen Harn blaue Farbstoffniederschläge auftreten können, und hatte den Namen „Cyanurin" für diesen Stoff eingeführt. SCHUNCK[7]) zeigte, daß der Harn bei der Fällung mit Bleiessig und Ammoniak oft Niederschläge liefert, die, mit Salzsäure behandelt, Indigotin ergeben. Die Substanz wurde als „Harnindikan" bezeichnet. Erst BAUMANN[8]) erkannte, daß das Pflanzenindikan vom Harnindikan verschieden ist, indem das letztere kein Glykosid darstellt, sondern indoxylsulfosaures Kali ist:

$$C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C \cdot OSO_3K}{NH}}{>}CH.$$

---

1) R. DUNSTAN, Proc. Roy. Soc. London, Vol. XLVI, p. 211 (1890); Chem. News, Vol. LIX, p. 291 (1889). Das von BOES (Pharm. Ztg., Bd. XLVII, p. 131 [1902]) beobachtete Vorkommen von Indol im Melasseteer ist wohl nicht auf vorgebildetes Indol zu beziehen. — 2) CHEVREUL, Ann. de chim., Tome LXVI, p. 1 (1808); Tome LXVIII, p. 284 (1808); Tome LXXII, p. 113 (1809); Gilb. Ann., Bd. XLII, p. 315 (1812). Ferner: MARCHAND, Crells Ann., 1790, Bd. II, p. 317; HEINRICH, Gilb. Ann., Bd. XLII, p. 328 (1812). Später DUMAS, Compt. rend., Tome III, p. 743 (1836); Ann. chim. phys. (2), Tome LXIII, p. 265 (1836); ERDMANN, Journ. prakt. Chem., Bd. XIX, p. 321 (1840); Bd. XXII, p. 257; Bd. XXIV, p. 1 (1841). — 3) J. LIEBIG, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXV, p. 72 (1827); Schweigg. Journ., Bd. XLIX, p. 373 (1827); Pogg. Ann., Bd. XIII, p. 191 (1828); DUMAS, Ann. chim. phys. (3), Tome II, p. 204 (1841); ferner LIEBIG, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXV, p. 269 (1827); BERZELIUS, ibid., Tome XXXVI, p. 310 (1827); Pogg. Ann., Bd. X, p. 105 (1827). — 4) J. FRITZSCHE, Journ. prakt. Chem., Bd. XX, p. 453 (1840); Bd. XXIII, p. 67 (1841); Lieb. Ann., Bd. XXXIX, p. 76 (1841). — 5) E. SCHUNCK, Journ. prakt. Chem., Bd. LXVI, p. 321, Bd. LXXIII, p. 268; Bd. LXXIV, p. 99; Bd. LXXV, p. 376. — 6) H. BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2); Tome XXIX p. 252 (1825). — 7) SCHUNCK, Phil. Mag. (4), Vol. XIV, p. 288; HOPPE-SEYLER, Virch. Arch., Bd. XXVII, p. 388 (1863). — 8) E. BAUMANN, Pflüg. Arch., Bd. XIII, p. 291; Zeitschr. physiol. Chem., Bd. I, p. 60.

Man weist die Indoxylschwefelsäure im Harne dadurch nach, daß die mit Salzsäure angesäuerte Probe mit Chloroform und Chlorkalk versetzt wird; der durch Oxydation des Indoxyl gebildete blaue Farbstoff ist in der Chloroformschicht der Probe nach Schütteln und Absitzenlassen derselben gelöst.

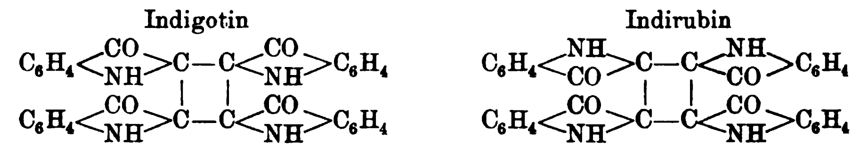
BAUMANN und TIEMANN [1]) gelang es an dem Indoxyl aus Harn zuerst seine Struktur als β-Oxy-Indol:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix} C\cdot OH \\ NH \end{matrix}\rangle CH$$

zu bestimmen, und sie gingen daran, auf Grund dieser Fortschritte die Konstitution des Indigotins festzustellen. Indoxyl, welches durch VORLÄNDER und DRESCHER [2]) auch kristallisiert erhalten wurde, geht in saurer und alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff leicht in einen blauen Farbstoff über, den man bisher einfach mit Indigotin identifiziert hatte. MAILLARD [3]) konnte jedoch vor nicht langer Zeit zeigen, daß der zunächst durch die Oxydation des Indoxyls in der bekannten Harnindikanprobe entstehende Farbstoff in Chloroform besser löslich ist als Indigotin. Bleibt die mit etwas Salzsäure versetzte Lösung stehen, so wird die Lösung allmählich violett und rot. MAILLARD nimmt an, daß aus Indoxyl zunächst das blaue, sehr unbeständige Hemiindigotin entsteht, dem die bisher dem Indigofarbstoffe zugeschriebene Doppelformel $C_{16}H_{10}N_2O_2$ oder:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C_6H_4$$

zukommt. Das Hemiindigotin geht nach MAILLARD in sauren Lösungsmitteln langsam in Indirubin, einen bereits von CHEVREUL im Handelsindigo entdeckten Begleitfarbstoff des Indigotins über, während es in alkalischen Lösungen rasch das dem Indirubin isomere Indigotin, den blauen Farbstoff übergeht. Wahrscheinlich ist die dem Indirubin und Indigotin entsprechende Formel $C_{32}H_{20}N_4O_4$, die auch durch die kryoskopischen Bestimmungen von VAUBEL [4]) bestätigt wird, in der Weise strukturell aufzufassen, daß dem Indigotin die „parallele Formel“ und dem Indirubin die „symmetrische Formel“ zuzuschreiben ist;



Der Theorie nach wären 9 solcher Verbindungen möglich; davon sind aber nur zwei bekannt. Wir wissen nun heute, daß auch die pflanzlichen Indigotin liefernden Stoffe Indoxylverbindungen sind. Schon 1879 gab E. SCHUNCK und ROEMER [5]) in Änderung früherer Ansichten zu,

1) E. BAUMANN u. TIEMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1098, 1192 (1879). — 2) D. VORLÄNDER u. B. DRESCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 1701 (1902). — 3) L. C. MAILLARD, Bull. soc. chim., Tome XXIX, p. 535, 755 (1903); Thèse Paris, 1903. Compt. rend. soc. biol., Tome LV, p. 695, 777, 1472 (1903); Compt. rend., Tome CXXXII, p. 990 (1901); Tome CXXXIV, p. 470 (1902). Auch CH. PORCHER u. CH. HERVIEUX, Compt. rend. soc. biol., Bd. LV, p. 755, 862 (1903). — 4) VAUBEL, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 936. Auch A. BINZ, ibid., p. 1301. — 5) E. SCHUNCK u. H. ROEMER, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 2311 (1879).

daß bei der Säurehydrolyse von Pflanzenindikan unter Sauerstoffabschluß weder Indigotin noch Indigweiß entstehen. Vor wenigen Jahren wies aber BEIJERINCK[1]) direkt nach, daß in den meisten untersuchten Indigopflanzen Indoxylglykosid als Muttersubstanz des daraus herzustellenden Indigo anzunehmen sei. Isatis tinctoria enthält hingegen, wie BEIJERINCK ebenfalls fand, kein Indoxylglykosid, auch kein freies Indoxyl, wie BEIJERINCK ursprünglich vermutete, sondern eine noch näher festzustellende Indoxylverbindung, welche leicht zersetzlich ist. BEIJERINCK nannte dieselbe Isatan, während er für das Indoxylglykosid die ältere Benennung Indikan beibehielt. Daß der Paarling des Indikans wirklich Indoxyl ist, wurde bald durch eine Reihe von Untersuchungen bestätigt. So haben MARCHLEWSKI und RADCLIFFE[2]) verschiedene chemische und biologische Gründe hierfür beigebracht. Es gelang ferner HAZEWINKEL[3]) das Glykosid dem wässerigen Blätterextrakt von Indigofera durch Ausschütteln mit Äther und Chloroform zu entziehen, und amorphe Indikanpräparate zu gewinnen, was vielleicht für Polygonum tinctorium auch schon ältere Versuche von SCHUNCK[4]) gezeigt haben. HOOGEWERFF und H. TER MEULEN[5]) gelang es aber, die Substanz kristallisiert zu erhalten und ihre Zusammensetzung $C_{14}H_{17}NO_6$ festzustellen. Den letztgenannten Forschern zufolge entspricht die Spaltung des Glykosids dem Schema:

$$C_{14}H_{17}NO_6 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_8H_7NO \text{ (Indoxyl).}$$

Den erhaltenen Zucker konnte HAZEWINKEL, sowohl wie HOOGEWERFF und TER MEULEN als d-Glukose identifizieren. Damit ist also das „Indiglucin" als Traubenzucker erkannt[6]). Doch gibt SCHUNCK[7]) an, daß verschiedene Indikane zu unterscheiden seien: ein amorphes α-Indikan, bei dessen Spaltung eine andere Zuckerart als d-Glukose entstände, und das erwähnte kristallisierbare β-Indikan.

BEIJERINCK hat gefunden, daß das Dekokt von frischen Isatisblättern bei Behandlung mit Isatinlösung direkt Indirubin liefert, was auch von MARCHLEWSKI[8]) bestätigt wurde. Wendet man trockene Isatisblätter an, so erhält man aber nach MARCHLEWSKI bei Behandlung des filtrierten Blätterabsudes mit Isatinlösung kein Indirubin, sondern einen in seiner Natur noch unbekannten Farbstoff, welchen MARCHLEWSKI Isatocyanin nannte. Bei Indigofera und Polygonum tinctorium gelingt die Isatinreaktion, wie BEIJERINCK fand, erst nach Behandlung der Blätterauszüge mit Salzsäure. Jedenfalls bedarf der Stoff von Isatis noch erneuter Untersuchungen.

Der Nachweis von Indigotin liefernden Substanzen in Pflanzen wurde in verschiedener Weise versucht. Das Schwarz- oder Blaugrünwerden der betreffenden Gewächse beim Trocknen ist kein sicheres Kriterium für Indoxylderivate. MOLISCH[9]) empfahl zum Nachweise von

1) M. BEIJERINCK, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam; Repr. from Proc. meet. Saturday, Sept. 30, 1899, March 31, 1900, June 30, 1900, p. 120, 495, 101. — 2) L. MARCHLEWSKI u. L. G. RADCLIFFE, Journ. soc. chem. Indust., Vol. XVII, p. 430 (1898). — 3) J. HAZEWINKEL, Chemik.-Ztg., Bd. XXIV, p. 409 (1900). — 4) E. SCHUNCK, Chem. News, Vol. XXXIX, p. 119 (1879). — 5) J. HOOGEWERFF u. H. TER MEULEN, Rec. trav. chim. P.-B., Tome XIX, p. 166 (1900). — 6) Vgl. auch C. J. VAN LOOKEREN-CAMPAGNE, Landw. Versuchst., Bd. XLV, p. 195 (1894). — 7) SCHUNCK, Chem. News, Vol. LXXXII, p. 176 (1900). — 8) MARCHLEWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 4338 (1902); Bull. Acad. Cracovie, 1902. — 9) H. MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 8. Juni 1893.

„Indikan“ Teile der Pflanzen kurze Zeit mit verdünntem Ammoniak zu kochen, zu filtrieren, und nach Abkühlen das Extrakt mit Chloroform auszuschütteln. BEIJERINCK empfahl für Isatis die Anwendung von Ammoniakdampf.

Zum mikrochemischen Nachweise der Indoxylderivate tötete MOLISCH die Pflanzenteile durch 24-stündige Einwirkung von Alkoholdampf, extrahierte das Chlorophyll mit Alkohol und beobachtete die Objekte in konzentrierter Chloralhydratlösung; es waren dann zahlreiche Indigotinkriställchen in den Zellen der betreffenden Pflanzen zu sehen. BEIJERINCK hält es für besser, die Indigopflanzen durch Eintauchen in Quecksilber zu töten und dann mit Ammoniakdampf zu behandeln; bei Waid ist die vorherige Anwendung von Asphyxie nicht nötig.

Ein Verzeichnis der bisher bekannten „Indikanpflanzen“ hat vor kurzem MOLISCH [1]) in seiner trefflichen Monographie des Indigo zusammengestellt. Manche Pflanzen, von den seit uralten Zeiten technisch angewendeten Indigoferaarten und dem Waid abgesehen, sind schon seit langer Zeit als Indigo liefernd bekannt, so Polygonum tinctorium [2]), die Blüten mancher Orchideen: Phajus, Limodorum, Bletia, Calanthe [MARQUART, CALVERT [3])], andere wurden erst in neuerer Zeit, z. B. von MOLISCH selbst, als Indigopflanzen erkannt. Erwähnt seien hier Galega, Baptisia, Crotalaria, Polygala tinctoria, manche Asclepiadeen (Marsdenia) und Apocynaceen [Wrightia [4]), Echites], einige Acanthaceen und Bignoniaceen, manche Eupatoriumarten und andere. Früher wurden viele beim Trocknen sich dunkelblau färbende Pflanzen fälschlich als Indigo liefernd angeführt. Bei Mercurialis perennis fiel die Verfärbung schon 1789 VOGLER [5]) auf, LEHMANN [6]) betonte, daß der blaue Farbstoff der Mercurialis sowohl vom Indigo als vom Rhinanthocyan der Scrophulariaceen verschieden sei. Viele Fälle von derartigen Chromogenen hat MOLISCH [7]) auf Grund seiner Untersuchungsmethoden von den Indoxylderivaten getrennt. Melampyrum, Monotropa, Fraxinus, Amorpha, ferner nach GRESHOFF [8]) auch Lantana, Premna, Vitexarten, sodann Ehrethia buxifolia H. B. K. und Parmentaria cerifera Seem. sind solche Fälle. Es handelt sich offenbar um sehr heterogene aromatische Muttersubstanzen, welche durch oxydierende Enzyme und andere Einwirkungen in Farbstoffe übergehen. GRESHOFF sprach in einzelnen Fällen von chromogenen Glykosiden. Das chemisch nicht näher untersuchte Chromogen der Samen von Thevetia neriifolia Juss. (Apocynaceae) war schon durch WARDEN und DE VRIJ [9]) als von Indikan different erkannt worden. MOLISCH gebraucht für alle diese Stoffe den Sammelnamen „Pseudoindikan“, womit aber nur eine gewisse äußere Analogie gekennzeichnet wird. Über das gleichfalls nicht näher gekannte Chromogen der Rubiacee Schenkia Blumenaviana sind die Angaben von MOLISCH [10]) zu vergleichen.

---

1) MOLISCH in WIESNERS Rohstoffe, 2. Aufl., Bd. I, p. 425 (1900). — 2) Vgl. hierzu BAUDRIMONT, Compt. rend., Tome VII, p. 673 (1838); ibid., p. 806 TURPIN; O. HERVY, Journ. prakt. Chem., Bd. XXI, p. 65 (1840); GIRARDIN u. PREISSEN, ibid., p. 176. — 3) CL. MARQUART, Buchn. Repertor., Bd. VII, p. 1 (1836); CALVERT, Lieb. Ann., Bd. LII, p. 366 (1844). — 4) J. SAINT HILAIRE, Ann. chim. phys. (2), Tome IV, p. 64 (1817). — 5) VOGLER, Crells Annal., 1789, Bd. I, p. 399. — 6) K. B. LEHMANN, Arch. Hyg., Bd. VI, p. 124 (1887). — 7) MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 1899, Juni, Bd. CVIII (I). — 8) GRESHOFF, Ber. pharm. Ges., Bd. IX, p. 214 (1899). — 9) C. J. WARDEN u. J. E. DE VRIJ, Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 105. — 10) MOLISCH, Ber. bot. Ges., 1901, p. 149.

Auf Grund mikrochemischer Studien versuchte es MOLISCH[1]) wahrscheinlich zu machen, daß der Sitz des Indoxylglykosides von Polygonum in den Mesophyllzellen die Chloroplasten seien, weil sich in diesen die Indigotinkriställchen ablagern. Doch dürfte eher die Ansicht von BEIJERINCK zutreffen, wonach der Sitz des Glykosides im Cytoplasma zu suchen sei und das spaltende Enzym in den Chromatophoren vorkommt, so daß in den abgetöteten Zellen das in die Chloroplasten eindringende Glykosid in diesen vom Enzym lokal gespalten wird. Daß die Parenchymzellen der Polygonumblätter das Indikan enthalten, hat übrigens SCHUNCK[2]) bereits 1879 gezeigt.

Es ist auch noch der Enzyme zu gedenken, welche bei der Bildung des Indigotins aus dessen Muttersubstanzen in der Pflanze eine Rolle spielen. Auf derartige Fermente hat wohl ALVAREZ[3]) zuerst aufmerksam gemacht, indem er zeigte, daß sein „Bacillus indigogenus", welcher wohl mit dem FRIEDLÄNDERschen Pneumoniebacillus identisch war, fähig ist, Blattdekokte von Indigofera zu bläuen. Später zeigten MOLISCH[4]), sowie BEIJERINCK (l. c.), daß verschiedene andere Bakterien, auch Schimmelpilze, dieselbe Wirkung auszuüben imstande seien. Nun wurde aber auch für die Blätter von Indigofera selbst, durch LOOKEREN-CAMPAGNE[5]) die Gegenwart eines auf Indoxylglykosid wirksamen Enzyms gezeigt, worüber auch Mitteilungen von TREUB[6]) vorliegen. Die Indikan spaltenden Pilze und Mikroben wirken auf das Indigoferaglykosid, wie BEIJERINCK nachwies, häufig sowohl im lebenden Zustande, als nach Abtötung, ein; andere, wozu z. B. Bacillus lactis aërogenes (Aërobacter"), sowie Saccharomyces Ludwigii und Monilia candida gehören, sind nach Tötung wirkungslos. BEIJERINCK erklärt dies durch die Annahme, daß „katabolitische" Wirkungen des lebenden Protoplasmas auf das Glykosid spaltend einwirken. Es könnte die beobachtete Tatsache aber auch durch Unterbleiben einer Diffusion des Enzyms aus den getöteten Zellen eine Erklärung finden („intracelluläre Enzyme").

BEIJERINCK bezeichnete das Indigoferaenzym und die analog wirkenden Enzyme als „Indoxylasen". HAZEWINKEL[7]) spricht von Indemulsin. Bei beiden Forschern finden sich eingehende Angaben über den Einfluß der Temperatur auf die vom Enzym beeinflußte Reaktion, sowie über die Schädigung der Enzymwirkung durch Schwermetallsalze und andere „Enzymgifte". Die Indoxylasen wirken am besten bei schwach saurer Reaktion. Nach BEIJERINCK ist übrigens anzunehmen, daß nicht alle Indigopflanzen dasselbe Enzym enthalten, da sich Differenzen bezüglich der Intensität der Wirkung und bezüglich des Temperaturoptimums herausstellten. BEIJERINCK fand auch das Mandelenzym schwach wirksam auf Indoxylglykosid. Das Enzym von Waid hingegen ist nach BEIJERINCK nicht imstande, Indikan zu spalten, und wurde deswegen als Isatase unterschieden. Dieses Enzym wirkt nur auf das Isatan, welches umgekehrt durch Indoxylase nicht hydrolysiert wird.

Für die Bildung des Indigotin aus dem abgespaltenen Indoxyl nahm BRÉAUDAT[8]) die Wirkung von Oxydasen in Anspruch. Diese

---

1) MOLISCH, Ber. bot. Ges., Bd. XVII, p. 228 (1899). — 2) SCHUNCK, Chem. News, Vol. XXXIX, p. 119 (1879). — 3) E. ALVAREZ, Compt. rend., Tome CV, p. 286 (1887). — 4) MOLISCH, Wien. Akad. Sitz.-Ber., Bd. CVII (I), p. 747, Juli 1898. — 5) C. J. VAN LOOKEREN-CAMPAGNE, Landw. Versuchst., Bd. XLIII, p. 401 (1894). — 6) TREUB, Verslag Buitenzorg, 1897. — 7) J. HAZEWINKEL, Chemik.-Ztg., Bd. XXIV, p. 409 (1900). — 8) L. BRÉAUDAT, Compt. rend., Tome CXXVII, p. 769 (1898); Tome CXXVIII, p. 1478 (1899).

Mitwirkung stellt BEIJERINCK in Abrede, und nimmt nur die Wirkung vorhandener kleiner Alkalimengen in den absterbenden Zellen und die Wirkung des Luftsauerstoffes ohne Katalysator an. Bei Isatis soll sogar eine Oxydase in den Blättern überhaupt fehlen, und nur eine Peroxydase nachweisbar sein. Ganz in Abrede stellen möchte ich aber eine oxydasische Wirkung bei der Indigotinbildung nicht; doch sind hierüber erneute Untersuchungen nötig [1]). Bei der technischen Darstellung von Indigo im großen scheint nach den neuen Untersuchungen von MOLISCH (l. c.) und SCHULTE IM HOFE [2]) vor allem das in den Blättern selbst enthaltene Enzym hervorragend wirksam zu sein, wenngleich meiner Meinung nach Bakterien und deren Enzymen doch eine gewisse Rolle bei dem Vorgange zukommen könnte. Jedenfalls sind für die „Indigogärung“ die von Mikroben verursachten Schädigungen des Gärungsverlaufes von größter Bedeutung.

Das Indigotin selbst wurde schon 1866 von BAEYER als Indolderivat erkannt. Lösungsmittel des Indigofarbstoffes sind Terpentinöl, siedendes Paraffin, Petroleum, siedendes Chloroform; die Substanz ist unverändert sublimierbar. Bei Behandlung mit verschiedenen Reduktionsmitteln liefert es ein leicht oxydables Leukoprodukt: Indigweiß, vielleicht ein Di-Indoxyl. Daß Zucker in alkalischer Lösung diese Wirkung entfaltet, beobachtete FRITZSCHE [3]) bereits 1842. Auch die bei Lösung des Indigotins in konzentrierter Schwefelsäure entstehende Indigotinsulfosäure, das wasserlösliche „Indigkarmin“ verhält sich Reduktionsmitteln gegenüber analog. Wie BOURQUELOT [4]) ausgeführt hat, vermag bei Gegenwart von Zucker das Indigkarmin in ganz ähnlicher Weise als Sauerstoffüberträger zu fungieren, wie eine Oxydase, und kann in gewissem Sinn als Katalysator der Oxydation des Zuckers aufgefaßt werden.

Ein Oxydationsprodukt des Indigotin mit Salpetersäure ist das von ERDMANN und LAURENT [5]) erhaltene Isatin, dessen Konstitution:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle CO \text{ (Ketoform) oder } C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}\right\rangle C(OH) \text{ (Enolform)}$$

1869 KEKULÉ [6]) erkannte. 1870 gelang es BAEYER und EMMERLING [7]) das Isatin wieder zu Indigotin zu reduzieren. Als es später BAEYER [8]) glückte, das Isatin aus o-Aminophenylessigsäure synthetisch herzustellen (1878), war der Kreis der Indigosynthese zum ersten Mal geschlossen. Übrigens erhielten schon EMMERLING und ENGLER [9]) etwas Indigotin, als sie das bei Nitrierung von Acetophenon abfallende sirupöse Produkt mit Zinkstaub und Natronkalk erhitzten, und NENCKI [10]) hat in seinem Befunde, daß Ozon aus in Wasser suspendiertem Indol Indigotin entstehen läßt, vielleicht die erste Indigosynthese 1875 ausgeführt. Größere Bedeutung erlangte erst die Indigosynthese durch BAEYERS berühmt ge-

---

1) Vgl. auch die neueren Befunde von C. BERGTHEIL, Journ. chem. Soc., 1904, p. 870; Proceed. Chem. Soc., Vol. XX, p. 139 (1904). — 2) A. SCHULTE IM HOFE, Ber. pharm. Ges., Bd. XII, p. 19 (1902). — 3) FRITZSCHE, Compt. rend., Tome XV, p. 738 (1842). — 4) E. BOURQUELOT, Bull. soc. chim. (3), Tome XVII, p. 669 (1897). — 5) LAURENT u. ERDMANN, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIV, p. 11; Bd. XXV, p. 434. — 6) KEKULÉ, Ber. chem. Ges., Bd. II, p. 748 (1869). — 7) A. v. BAEYER u. EMMERLING, Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 514 (1870). — 8) v. BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1228 (1878). — 9) EMMERLING u. C. ENGLER, Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 885 (1870). — 10) NENCKI, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 727 (1875).

wordene Darstellung von Indigotin aus Orthonitrozimmtsäure [1880 [1])].
o-Nitrozimmtsäure: $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_2(2)}{CH=CH-COOH}$ gibt ein Dibromid, welches selbst schon beim Kochen mit Alkali etwas Indigotin liefert; es entsteht nämlich durch die Einwirkung des Alkali o-Nitrophenylpropiolsäure $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_2(2)}{C\equiv C\cdot COOH}$, weiter durch Ringschluß Isatin

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{CO}>CO$$

und Kohlensäure. Isatin liefert bei Reduktion durch Zucker in alkalischer Lösung Indigotin. BAEYER und DREWSEN [2]) gewannen 1882 auch aus o-Nitrobenzaldehyd Indigotin, und BAEYER kam hierauf [3]) auch zur Erkenntnis des Aufbaues des Indigotins, welchen er durch das bekannte Schema:

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C=C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C_6H_4$$

darstellte, welches allerdings nach neuen Beobachtungen (vergl. oben) wahrscheinlich verdoppelt werden muß. Der Stammkohlenwasserstoff des Indigotins wäre das Diphenyldiacetylen $C_6H_5-C\equiv C-C\equiv C-C_6H_5$.
Die Gruppe $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C=$ wurde von BAEYER „Indogen" genannt, und nach der BAEYERschen Formel wäre das Indigotin ein Di-indogen.

Wichtig ist endlich der Zusammenhang des Indigotins mit aromatischen o-Aminosäuren. Schon FRITZSCHE [4]) entdeckte die reichliche Bildung von o-Aminobenzoesäure oder Anthranilsäure beim Kochen von Indigotin mit Kalilauge und Mangansuperoxyd; Anthranilsäuremalonester liefert mit konzentrierter Schwefelsäure Indigotin; Phenylglycin ergibt in der Kalischmelze über die intermediäre Bildung von o-Aminophenylessigsäure Indigotin (HEUMANN 1890). Hinsichtlich der überaus interessanten Geschichte der Indigosynthesen sei nochmals auf die anziehende Darstellung von v. BAEYER und BRUNCK [5]) hingewiesen.

Die Konstitution des Indigkarmins wurde von VORLÄNDER und SCHUBART [6]) untersucht, wonach die Substanz die 1, 2, 5 Disulfosäure des Indigotins ist:

$$HO_3S-C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C=C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C_6H_3-SO_3H$$

Über die, so lange man auf den pflanzlichen Indigo allein hingewiesen war, praktisch überaus wichtige quantitative Bestimmung des Indigotins, existiert eine bedeutende Literatur, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann [7]). Auch sei auf die Bestimmungsmethoden

1) v. BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 2254 (1880). — 2) v. BAEYER u. V. DREWSEN, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 2856 (1882). — 3) v. BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 2188 (1883). — 4) FRITZSCHE, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIII, p. 67; Bd. XXVIII, p. 193. — 5) Berichte chem. Ges., Bd. XXXIII, Sonderheft 4 (1900). — 6) D. VORLÄNDER u. PH. SCHUBART, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 1860 (1901). Über die wirklichen Salze des Indigotin vgl. A. BINZ u. A. KUFFERATH, Lieb. Ann., Bd. CCCXXV, p. 196 (1903). Kolloidales Indigotin: R. MÖHLAU u. M. R. ZIMMERMANN, Zeitschr. Farb. u. Textilchem., Bd. II, p. 25 (1903). Indigotinspektrum: J. M. EDER, Monatsh. Chem., Bd. XXIV, p. 13 (1903). — 7) Vgl. H. M. RAU, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, Ref. p. 303 (1885); C. RAWSON, Chem. News, Vol. LI, p. 255; Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, Ref. p. 460 (1885);

für die Indoxylsulfosäure im Harn kurz hingewiesen, welche in jüngster Zeit durch ELLINGER und BOUMA [1]) neu bearbeitet worden sind, da dieselben bei der Ausarbeitung pflanzenbiochemischer Methoden möglicherweise mitbenützt werden könnten. Doch wird das zugrunde liegende Verfahren von WANG-OBERMAYER [2]) mit Rücksicht auf die neueren Forschungen über die Zwischenstufen von Indoxyl zu Indigotin noch einer Revision bedürfen.

Schon CHEVREUL war es bekannt, daß das käufliche Indigo außer Indigblau oder Indigotin noch rote und braune Pigmente enthält; Indigrot oder Indirubin und „Indigbraun“. Vom Indigrot kann das Handelsindigo bis über 10 Proz. enthalten. Über Indigrot stellte später SCHUNCK (1856) Untersuchungen an und beschrieb es als Indirubin; auch BAEYERS Indigopurpurin ist hiermit identisch. Die Substanz ist mit Indigotin isomer. SCHUNCK und MARCHLEWSKI [3]) dachten die FORRERsche Formel $C_6H_4{>}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}{>}C = C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C_6H_4}{>}NH$ akzeptieren zu können, doch ist bereits oben dargelegt worden, daß die Isomerie im Sinne der verdoppelten Indigotinformel nach MAILLARD aufzufassen sein wird. Indirubin bildet aus Anilin braune Nädelchen, welche kirschrote Chloroformlösungen geben. Auch dieser Farbstoff liefert mit Reduktionsmitteln Leukoprodukte. Über Bestimmungsmethoden des Indigrot hat KOPPESCHAR [4]) berichtet.

Das Indigbraun hat BERZELIUS [5]) untersucht. Es ist ebenso wie der im natürlichen Indigo noch vorkommende „Indigleim“ noch nicht genauer bekannt.

Neunundvierzigstes Kapitel: Die Resorption von Sauerstoff durch die Pflanzen.

§ 1.

Allgemeine Orientierung.

Die Erkenntnis, daß den Pflanzen ebensowohl wie den Tieren die Eigenschaft zukommt, so lange sie leben, aus der umgebenden Luft Sauerstoff aufzunehmen und Kohlensäure als Stoffwechselprodukt abzuscheiden, ist in erster Linie LAVOISIER und SAUSSURE zu danken: LAVOISIER, welcher die tierische Atmung schlechthin als Verbrennungsprozeß erklärte, SAUSSURE, welcher den völligen Parallelismus der Tier- und Pflanzenatmung aussprach.

Seit dieser Zeit ist die Physiologie daran gewöhnt, den Prozeß der Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureabgabe der Pflanzen als Atmung,

C. H. WOLFF, Zeitschrift analyt. Chem., Bd. XVII, p. 65 (1878); B. W. GERLAND, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 726. Spektrophotometrisch arbeitete W. F. KOPPESCHAR, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXXVIII, p. 1 (1898).

1) A. ELLINGER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVIII, p. 178; J. BOUMA, ibid., Bd. XXXIX, p. 356 (1903); L. C. MAILLARD, ibid., Bd. XLI, p. 437 (1904). — 2) OBERMAYER, Wien. klin. Wochenschr. 1890, p. 176; Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVI, p. 427 (1898); A. WANG, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXV, p. 406 (1898); Bd. XXVII, p. 135 (1899). — 3) SCHUNCK u. L. MARCHLEWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 539 (1895). — 4) S. Anm. 7, p. 367. — 5) BERZELIUS, Pogg. Ann., Bd. X, p. 105.

Respiration zu bezeichnen. Beim Tier ergab sich als ein fernerer Vergleichspunkt mit Verbrennungsprozessen an totem Material die weitverbreitete Erscheinung einer auffallenden Wärmeproduktion in der Atmung; doch wurden bald korrespondierende, wenn auch nicht so häufige Vorkommnisse später bei Pflanzen ebenfalls aufgefunden. Damit ergab sich die Erkenntnis eines Zusammenhanges der Gewinnung freier Energie zum Betriebe der Körperfunktionen mit der Atmung. In der Tat! welcher Vorgang könnte eine ergiebigere und allgemeiner zugängliche Quelle zur Beschaffung von Betriebsenergie im Organismus darstellen, als Bindung des Luftsauerstoffes durch hierzu geeignete Körpersubstanzen! Dieser Zusammenhang ist so auffällig, daß bis in die neueste Zeit der physiologische Begriff der Atmung mit Gewinn von Betriebsenergie geradezu identifiziert wurde.

Als man durch PASTEUR, PFLÜGER, LECHARTIER und BELLAMY, sowie spätere Forscher erfahren hatte, daß verschiedene Tiere und Pflanzen, in einen sauerstofffreien Raum gebracht, fortfahren CO_2 auszuscheiden, und sogar niedere Organismen kennen gelernt hatte, die freien Luftsauerstoff überhaupt nicht benötigen, erweiterte sich der Begriff der Atmung. Man sprach mit PFLÜGER[1]) von „intramolekularer Atmung“, um anzudeuten, daß die Betriebsenergie auf Kosten spaltbarer organischer Stoffe geliefert wird. Es wurde an anderer Stelle dargetan, daß die intramolekulare Atmung auf Kosten von Zucker für eine große Reihe von Fällen sich mit dem Begriffe der Alkoholgärung des Zuckers deckt. Mit einer Sauerstoffaufnahme ist nun die Alkoholgärung nicht verbunden; trotzdem aber wird mit Recht in der Physiologie dieser Prozeß, weil er vikariierend für die Veratmung des freien Luftsauerstoffes im Dienste der Gewinnung von Betriebsenergie steht, unter den Begriff der „Atmung“ subsumiert.

Hier, wo sich uns um die biochemische Charakterisierung der Lebensvorgänge handelt, und wo wir chemisch kategorisieren müssen, erscheint es geboten, die Atmung nicht vom gebräuchlichen physiologischen Gesichtspunkte aus zu betrachten, sondern jene Prozesse, welche mit Aufnahme von Sauerstoff nicht verknüpft sind, gleichgültig, ob sie biologisch wichtige Energiequellen sind oder nicht, von der Besprechung im vorliegenden Kapitel ausschalten. Es ist ferner hier nicht darauf Rücksicht zu nehmen, ob Kohlensäurebildung mit dem Sauerstoffresorptionsprozesse irgendwie verknüpft ist oder nicht. Wenngleich damit eine Verschiebung der gebräuchlichen Betrachtung der Atmung stattfindet, so fallen doch die wichtigsten Betriebsenergie schaffenden und Kohlensäure abspaltenden Vorgänge mit in den Rahmen dieser Betrachtung; ausgeschlossen ist aber die Alkoholgärung, welche ebenso wie die Milchsäuregärung, Harnstoffgärung und sonstige Gärungen, an anderer Stelle ihren Platz findet. Auch die Nitrifikation, welche man, streng genommen, unter den Begriff der Sauerstoffresorption subsumieren müßte, wurde aus Zweckmäßigkeitsgründen anderweitig eingereiht.

Daß weder Sauerstoffgewinnung noch Kohlensäureabspaltung, ja nicht einmal die Gewinnung gebundenen Sauerstoffes als ausnahmslose Bedingung zur Beschaffung von Betriebsenergie gelten kann, zeigen die Vorkommnisse der Schwefelbakterien, Harnstoffgärer, Nitrifikationsmikroben und anderer Organismen. Auch wissen wir, daß im Organismus

1) PFLÜGER, Pflüg. Arch., Bd. X, p. 300 (1875).

zahlreiche, von der Sauerstoffatmung gänzlich unabhängige wichtige Energiequellen vorhanden sind, wie osmotische Energie, Quellungsenergie und andere Energieformen lehren, deren Bedeutung für den Organismus vor allem PFEFFER[1]) in das gebührende Licht gestellt hat.

Nicht für praktisch halte ich es, mit DETMER[2]) jene Oxydationsvorgänge, welche mit Betriebsenergiegewinnung anscheinend nicht verbunden sind, als „Vinkulationsatmung" unter den Begriff der Atmung einzuteilen; ebensowenig kann ich REINKE[3]) und BRENSTEIN[4]) folgen, welche versuchten, den Atmungsbegriff mit der auch postmortal fortdauernden Kohlensäureentwicklung zu identifizieren. Allerdings können vielfach die nämlichen Wirkungen (oxydasische Enzyme) wie im lebenden Organismus auch im toten Substrat sich entfalten, doch findet eine postmortale CO_2-Bildung, wie JOHANNSEN, DETMER, PFEFFER[5]) ausgeführt haben, nicht allgemein statt, und Täuschungen sind, wie bei PFEFFER näher dargelegt wird, in BRENSTEINS Versuchen durchaus nicht ausgeschlossen gewesen. Überdies ist, wenn man den Begriff der Sauerstoffatmung als den im lebenden Organismus vorhandenen verwickelten Komplex von Vorgängen, der durch O-Aufnahme und CO_2-Abgabe nur äußerlich und nur in unvollkommenem Maße kontrolliert werden kann, auffaßt, die Differenz mit etwaigen postmortalen CO_2-entwickelnden Vorgängen, deren Natur nicht näher bekannt ist, viel zu augenfällig, als daß sie noch einer Erörterung bedürfte[6]).

Wir wissen heute, daß der zu Oxydationen im lebenden Organismus nötige Sauerstoff nicht unbedingt freier atmosphärischer Sauerstoff sein muß, sondern daß in der Pflanze vielfach Sauerstoff aus anorganischen oder organischen Verbindungen gerissen wird und sich mit oxydablen Stoffen vereinigt, ähnlich wie wir im Laboratorium mit AgO, $KMnO_4$ und anderen Substanzen, statt mit freiem Sauerstoffe operieren. Infolgedessen haben wir Oxydationen durch Luftsauerstoff und Oxydationen durch gebundenen Sauerstoff zu unterscheiden.

Bei den Oxydationen im lebenden Organismus ist es sehr auffällig, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur sehr ergiebig an Substanzen verlaufen, welche außerhalb des Organismus bei derselben Temperatur durch Sauerstoff überhaupt nicht meßbar, oder in sehr langen Zeiträumen verändert werden. Es ist daher anzunehmen, daß der Organismus über Mittel verfügt, welche die Oxydationen in gleicher Weise beschleunigen, wie z. B. hohe Temperaturen; Mittel, welche äußerlich analog wirken, wie etwa Platinmohr, mit welchem ich Leuchtgas bei gewöhnlicher Temperatur zur Entflammung und Oxydation bringen kann. Solche Agentien sind bereits in größerer Zahl aus Pflanzen abgeschieden worden: es handelt sich um Enzyme, Oxydasen, welche als katalytische Beschleuniger der ohne sie äußerst langsam verlaufenden Reaktionen aufzufassen sind. Wenn man früher von „Sauerstoffüberträgern" etc. sprach, so war im wesentlichen derselben Erkenntnis Ausdruck gegeben.

---

1) W. PFEFFER, Studien zur Energetik, Leipzig 1892. — 2) W. DETMER, Vergleich. Physiol. d. Keimungsprozesses (1880), p. 223; Jahrbücher wiss. Bot., Bd. XII (1880), System der Pflanzenphysiologie (1882); Schenks Handbuch der Bot., Bd. II, p. 135. — 3) J. REINKE, Ber. botan. Ges., Bd. V, p. 216 (1887). Einleit. i. d. theoret. Biolog. (1901), p. 287. — 4) G. BRENSTEIN, Produktion v. CO_2 durch getötete Pflanzenteile, Dissert. Rostock, 1887. — 5) W. JOHANNSEN, Bot. Ztg., 1887, p. 762; W. DETMER, Bot. Ztg., 1888, p. 41; W. PFEFFER, Beiträge z. Kenntn. d. Oxydationsvorg. in leb. Zellen (1889), p. 501. — 6) Vgl. PFEFFER, Untersuch. a. d. bot. Instit. Tübingen, Bd. I, p. 673 (1885). Oxydationsvorgänge (1889), p. 481.

Die physikalisch-chemischen Vorgänge bei den physiologischen Oxydationen sind aber noch äußerst unzureichend bekannt.

Oxydable Materialien sind im Organismus in äußerst verschiedener Beschaffenheit geboten. Manche, wie die Oxalsäure und andere organische Säuren sind äußerst leicht in die Endprodukte CO_2 und H_2O unter Sauerstoffbindung überzuführen, doch ist ihre biologische Bedeutung als Atmungsmaterial schon wegen der kleinen Verbrennungswärme sehr gering. Außerordentlich günstig wirken Hexosen, welche wenig Sauerstoff zur völligen Oxydation bedürfen, sehr leicht in ihre Endprodukte durch Sauerstoffaufnahme übergeführt werden und eine sehr große Verbrennungswärme entwickeln. Die Fette sind ein Material von bedeutendem Energieinhalt, welches jedoch zu seiner Oxydation einer reichlichen Sauerstoffzufuhr bedarf. Auch stickstoffhaltige Substanzen werden unter Sauerstoffbindung und Kohlensäureabgabe im Organismus verbrannt, wie das Beispiel des Tyrosins und Phenylalanins zeigt, die in Homogentisinsäure und weitere Produkte übergehen.

1. Abschnitt: Die Sauerstoffatmung.

§ 2.
Historische Entwicklung der Kenntnisse.

Die ältesten Beobachtungen über die Notwendigkeit des Sauerstoffes, oder vielmehr des Zutrittes der atmosphärischen Luft zum Fortgange pflanzlicher Lebenstätigkeit reichen bis in das 17. Jahrhundert zurück, und berühren vor allem das Keimen von Samen. Daß Keimung bei Luftabschluß nicht stattfindet, zeigten schon Versuche von MALPIGHI [1]), HOMBERG [2]) (1693), MUSCHENBROEK, BOERHAVE [3]), während SCHEELE [4]) 1777 zuerst entdeckte, daß beim Keimen der Samen ebenso wie bei der tierischen Atmung „Feuerluft" verbraucht wird, und „Luftsäure" entsteht. Diese Feststellung kam in das richtige Licht durch die gleichzeitige Entdeckung LAVOISIERS (1775), daß die Kohlensäure eine Verbindung von Kohlenstoff und Sauerstoff sei; LAVOISIER sagte: „On est forcé d'en conclure (puisque le charbon disparaît en entier dans la revivification de la mercure et de l'air fixe) que le principe auquel on a donné jusqu'ici le nom d'aire fixe est le résultat de la combinaison de la portion éminément respirable de l'air avec le charbon." 1777 begann LAVOISIER bereits seine berühmten Untersuchungen über die Atmung der Tiere und über die Veränderungen, welche die Luft beim Passieren der Lunge erleidet. Die Kenntnis der Atmung der Pflanzen

1) M. MALPIGHI, Anatom. Plantar. Pars Altera: De Seminum Vegetatione, p. 13 des Abdruckes in Opera omnia, Londini (1686). Folio. — 2) HOMBERG, Mém. de l'Acad. Paris 1693. Zitiert bei SENEBIER, Physiol. végét., Tome III, p. 383; DECANDOLLE-RÖPER, Pflanzenphysiologie, Bd. II, p. 272. — 3) Zit. bei E. HEIDEN, Lehrbuch d. Düngerlehre, Bd. I, p. 180 (1879). Spätere Angaben derselben Tatsache: ROLLO, Ann. chim., Tome XXV, p. 175; SENEBIER, l. c.; SENEBIER u. HUBER, Essai sur la germinat. des plantes (1801); LEFÉBURE, Expér. sur la germination (1801); GOUGH, zit. bei DECANDOLLE, l. c., Bd. II, p. 273; D. VON GALLITZIN, Gilb. Ann., Bd. IV, p. 490 (1800). Nach SENEBIER, l. c., Tom. III, p. 106 stellten HUYGHENS sowie PAPIN Versuche an, welche zeigten, daß Pflanzen im luftleeren Raum zugrunde gehen. — 4) C. W. SCHEELE, Chem. Abhandl. v. d. Luft. Übersetzt von BERGMANN (1777), p. 125.

wurde nun bedeutend erweitert durch die Arbeiten von INGENHOUSS[1]) (1779), welche überzeugend dartaten, daß sowohl die grünen Gewächse als die nicht grün gefärbten Pflanzen im Dunklen, und die nicht grünen Pflanzen wie im Licht so im Dunklen „die Luft verschlechtern". INGENHOUSS schrieb dieses Unbrauchbarwerden der Luft zur tierischen Atmung wohl nicht allein dem vermehrten CO_2-Gehalte und verminderten Sauerstoffgehalte zu, wußte jedoch, daß Kohlensäureentwicklung hierbei im Spiele sei. Daß auch grüne Gewächse einen kontinuierlichen Atmungsprozeß im Licht und Dunkel besitzen, findet sich bei INGENHOUSS zwar noch nicht klar ausgesprochen, doch dürfte dieser bedeutende Mann den wahren Sachverhalt schon geahnt haben. In den 80er Jahren setzte LAVOISIER seine Arbeiten über die tierische Atmung rastlos fort und äußerte sich bereits 1780 dahin, daß „das Atmen der Tiere ein Verbrennen sei, freilich ein sehr langsames, aber sonst dem Verbrennen der Kohle vollkommen ähnlich; die dabei entstehende Wärme ersetzt den Wärmeverlust des Körpers". 1781 wurde die „fixe Luft" „acide du charbon" benannt. Diese Kette von Arbeiten ist die Grundlage für die Biochemie der Atmung geworden.

LAVOISIER hatte zunächst nur die Atmung der Tiere im Auge. Es war nun etwa 10 Jahre später SAUSSURE, welcher die Kenntnis von der Atmung der Pflanzen so erfolgreich erweiterte, daß wir diesem Forscher das Verdienst zuzuschreiben haben, der Lehre von der Pflanzenatmung für alle kommenden Zeiten feste Fundamente gegeben zu haben. In der 1797 erschienenen Abhandlung: La formation de l'acide carbonique est-elle essentielle à la végétation faßte SAUSSURE[2]) seine Untersuchungsresultate in folgenden Sätzen zusammen: „1. Die Pflanzen bilden wie die Tiere beständig CO_2, wenn sie in der atmosphärischen Luft leben, es sei nun im Sonnenschein oder im Schatten; 2. wie die Tiere, so bilden auch die Pflanzen diese CO_2 mit dem Sauerstoffe der Atmosphäre, und wenn man diese Erzeugung nicht wahrnimmt, so liegt der Grund darin, daß die CO_2, so wie sie gebildet wird, der Zersetzung anheimfällt." Die zugehörigen Versuche über das Wachstum der Pflanzen in atmosphärischer Luft, in mit CO_2 gemischter und in CO_2 freier Luft sind einige Jahre später in den „Recherches chimiques" (1804) nochmals publiziert worden und daraus allgemein bekannt.

Aus dem Anfange des 19. Jahrhunderts stammen die Untersuchungen von CRUIKSHANK[3]) (1800) über Sauerstoffatmung bei der Keimung der Gerste, sowie die gasanalytischen Untersuchungen über den Keimungsvorgang von CHAPTAL[4]), welche ergaben, daß das Verhältnis der produzierten CO_2 zum verbrauchten O_2 gleich 1 ist. Man braucht aber nur z. B. KURT SPRENGELS Buch von dem Bau und der Natur der Gewächse[5]) (1812) einzusehen, um sich zu überzeugen, wie wenig SAUSSURES Arbeiten auf viele seiner Zeitgenossen eingewirkt hatten trotz fleißiger Exzerption der „Recherches chimiques". Auch hätte die Wärmeentwicklung mancher Pflanzenorgane, welche schon 1777 durch LAMARCK an Aroideenkolben, sodann durch SENEBIER und andere Forscher studiert worden war, auf Grund der LAVOISIERschen und SAUSSUREschen Arbeiten ohne weiteres mit der Atmung in Zusammenhang gebracht werden können (vielleicht hatte SENEBIER diesbezügliche Andeutungen gemacht); doch blieb diese Sache unverstanden. Auch in den physiologischen Hand-

1) INGENHOUSS, Experiments upon vegetables (1779). — 2) TH. SAUSSURE, Annal. de chim., Tome XXIV, p. 135, 227 (1797). — 3) W. CRUIKSHANK, Crells Annal., 1800, Bd. II, p. 195. — 4) CHAPTAL, Annal. de chim., Tome LXXIV, p. 317 (1810). — 5) K. SPRENGEL, Bau u. Natur d. Gewächse (1812), p. 312, 318.

büchern von DECANDOLLE und TREVIRANUS, selbst in dem verständig geschriebenen Werke GRISCHOWS[1]) findet man die erzielten Fortschritte kaum entsprechend verwertet. Bei MEYEN[2]) hingegen finden sich manche treffende Bemerkungen über das Wesen der Atmung der Pflanzen und deren Zusammenhang mit dem Ursprunge der Wärme mancher Pflanzenorgane; ebenso bei DUTROCHET[3]), welcher sich besonders hinsichtlich des letzteren Punktes Verdienste erwarb. In der Folge war es MOHL[4]), welcher sehr energisch die scharfe Unterscheidung der CO_2-Verarbeitung in der Chlorophylltätigkeit von dem kontinuierlich fortlaufenden Atmungsprozesse darlegte, desgleichen GARREAU[5]), während wir sowohl bei MULDER[6]) als auch bei LIEBIG[7]) diese klare Auffassung vermissen. Es war demnach ein großes Verdienst, daß es SCHLEIDEN[8]) und besonders J. SACHS[9]) in den 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts endlich gelang, die richtige Anschauung zu ganz allgemeiner Geltung zu bringen.

§ 3.
Die Aufnahme des Sauerstoffes aus dem umgebenden Medium.

Für diejenigen Pflanzenorgane, welche allseitig in Kontakt mit dem gasförmigen Medium der atmosphärischen Luft stehen, ist der Sauerstoffbezug in erster Linie durch die Zusammensetzung der Luft bestimmt.

Schon 1782 fand LAVOISIER[10]) in seinen Luftanalysen, daß 27—28 Teile Sauerstoff in der Luft mit 72 Teilen Stickstoff gemischt sind; doch kannte er noch nicht die Unveränderlichkeit der Mischung und gab für den Sauerstoff zu hohe Werte an. 1804 zeigten A. v. HUMBOLDT und GAY LUSSAC, daß in 29 Bestimmungsversuchen die größte Sauerstoffmenge 21,2 Volumprozente, die kleinste 20,9 Volumprozente betrug. Dreißig Jahre später fand SAUSSURE als Minimum 20,98 Proz., als Maximum 21,15 Proz. O_2. Von Ballonfahrten (GAY LUSSAC) und hohen Bergen (HUMBOLDT) mitgebrachte Luftproben hatten dieselbe Zusammensetzung, und auch die von BUNSEN 1846 zu Marburg angestellten Beobachtungen[11]) lieferten keine abweichenden Werte.

Die neueren Erfahrungen haben gelehrt, daß zwar die zu beobachtenden Schwankungen des Sauerstoffgehaltes der Luft sicher außerhalb der Fehlergrenzen liegen, doch relativ sehr gering sind. KREUSLER[12]) gibt als äußerste Grenzen 20,867 Proz. und 20,991 Proz. O_2 an. Nach LEWY[13]) ist die Luft über dem Ozean tagsüber sauerstoffreicher (21,05 Proz.) als in der Nacht (20,96 Proz.), was dieser Forscher durch Austreibung der sauerstoffreicheren, vom Wasser absorbierten Luft durch die Sonnenwärme erklärt; bei größerer Entfernung von der Küste wird dies deutlicher. Die Polarluft soll relativ am sauerstoffreichsten, die

1) C. CHR. GRISCHOW, Physikal.-chem. Untersuch. üb. d. Atm. d. Gewächse (1819). — 2) F. MEYEN, Neues System d. Pflanzenphysiol. (1838), Bd. II, p. 156, 162. — 3) H. DUTROCHET, Mémoir. pour servir etc., Tome I, p. 320, 360 (1837). — 4) H. MOHL, Vegetabil. Zelle (1851), p. 84. — 5) GARREAU, Ann. sc. nat. (III), Tome XVI, p. 290 (1851). — 6) G. J. MULDER, Physiolog. Chemie (1844), p. 854. — 7) J. v. LIEBIG, Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agrik. (1840), p. 30. — 8) M. J. SCHLEIDEN, Grundzüge, 4. Aufl. (1861), p. 217. — 9) J. SACHS, Experimentalphysiologie (1865), p. 263. — 10) LAVOISIER, Mémoir. soc. roy. méd., 1782/83, p. 569. — 11) R. BUNSEN, Gasometr. Methoden (1857), p. 77. — 12) KREUSLER, Landw. Jahrb., Bd. XIV, p. 305. — 13) LEWY, Compt. rend., Tome XXXI, p. 725; Tome XXXIII, p. 345; Ann. chim. phys. (3), Tome XXXIV, p. 5.

Tropenluft am sauerstoffärmsten sein: Tromsö 20,92 Proz.; Dresden 20,90 Proz.; Parà 20,83 Proz. [HEMPEL[1])]. HANN[2]) sucht es wahrscheinlich zu machen, daß in großen Höhen die Partiärpressung des O_2 abnimmt und die des N zunimmt wegen der Differenz ihrer spezifischen Gewichte. Doch würde nach HANNS Zahlen bei 10000 m Meereshöhe der Sauerstoffgehalt erst auf 18,35 Volumprozent gesunken sein, so daß die angegebenen Differenzen für die Biologie alpiner Gewächse nicht in Betracht kommen können. Man darf also annehmen, daß allenthalben für die Luftpflanzen auf der ganzen Erdoberfläche in verschiedenen Höhenlagen und geographischen Breiten dieselbe Sauerstoffpartiärpressung (0,209) dargeboten wird.

Wie liegen die Verhältnisse nun für die allseitig von Erdreich umgebenen Pflanzenorgane? Für die Wurzeln der Phanerogamen läßt es sich leicht zeigen, daß ihr Medium ausreichend durchlüftet sein muß, wenn ihre Sauerstoffversorgung nicht leiden und die Organe nicht pathologisch verändert werden sollen: wenn auch die Intercellulargänge eine stete Kommunikation mit der atmosphärischen Luft, welche durch die oberirdischen Teile eindringt, herstellen. Sumpfpflanzen bedürfen ausgiebiger anatomischer Anpassungen: weiter Luftkanäle, Durchlüftungsgewebe [Aërenchym SCHENCK[3])], besonderer aufwärts wachsender, im Dienste der Atmung stehender Atemwurzeln oder Pneumathoden[4]).

Über die im Boden enthaltenen Luftquantitäten geben Zahlen von BOUSSINGAULT und LÉWY[5]) Aufschluß. Diese Forscher fanden in

leichtem, frischgedüngten Boden:	235,3	Liter	Luft	in	1	cbm Boden
Boden eines Möhrenfeldes:	232,4	"	"	"	1	" "
Weinbergerde, sandiger Boden:	282,4	"	"	"	1	" "
Walderde, sandiger, sehr fester Boden:	117,6	"	"	"	1	" "
Fruchtbarer Lehmboden, sehr fest, Walduntergrund:	70,6	"	"	"	1	" "
Sand, Walduntergrund, sehr fest:	88,2	"	"	"	1	" "
Spargelbeeterde, sandiger Boden:	223,5	"	"	"	1	" "
Sehr humusreicher Boden:	420,6	"	"	"	1	" "
Rübenfeldboden, ziemlich tonig:	235,3	"	"	"	1	" "
Luzerneboden, tonig, kalkreich:	220,6	"	"	"	1	" "
Topinamburboden, sehr tonig:	205,9	"	"	"	1	" "
Prärieboden, tonig, zusammengepreßt:	161,8	"	"	"	1	" "
Erde eines Gewächshauses im botan. Garten:	361,8	"	"	"	1	" "

Man ersieht, wie ausgezeichnet die Durchlüftung in humusreichen Böden stattfinden kann, und wie sehr mit Kompaktwerden des Bodens dessen Luftgehalt abnimmt.

1) HEMPEL, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 267, 1800 (1885); Bd. XX, p. 1864 (1887). — 2) J. HANN, Zeitschr. österr. Gesell. Meteor., 1875, p. 22. — 3) H. SCHENCK, Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. XXII, p. 526 (1889). — 4) Über Pneumathoden: GOEBEL, Ber. bot. Ges., Bd. IV, p. 249 (1886); L. JOST, Bot. Ztg., 1887, p. 601; KARSTEN, Ber. bot. Ges., Bd. VIII, p. (49), (1890); Biblioth. botan., No. 22 (1891); BANCROFT, Just bot. Jahresber., 1889, Bd. I, p. 49; W. P. WILSON, Bot. Centr., Bd. XLIII, p. 148 (1890); W. BRENNER, Ber. bot. Ges., Bd. XX, p. 175 (1902). Über Lenticellenwucherungen an untergetauchten Kartoffelknollen: DEVAUX, Bull. soc. bot., Tome XXXVIII, p. 48 (1891). — 5) BOUSSINGAULT u. LÉWY, Annal. chim. phys. (3), Tome XXXVII, p. 1 (1853); Agronomie etc., Tome II, p. 68 ff.; Die Landwirtschaft, Deutsch v. GRAEGER, Bd. IV, p. 179 (1856).

Die im Boden vor sich gehenden Oxydationsprozesse mikrobischer und nicht mikrobischer Natur bedingen es, daß der Sauerstoffgehalt der Bodenluft stark herabgesetzt und der CO_2-Gehalt stark vermehrt sein kann. BOUSSINGAULT und LÉWY fanden diesbezüglich folgende Daten:

Bodenart	Volumprozente an CO_2	O_2	N
Leichter Sandboden, frischgedüngt kurz nach Regen:	9,74	10,35	79,91
Desgl. lange vorher gedüngt (Möhrenfeld:	0,93	19,50	79,57
Weinbergboden, sehr sandig:	1,06	19,72	79,22
Waldboden, sandig, viele Steine:	0,87	19,61	79,52
Sandboden, lange vorher gedüngt (Spargel):	0,74	19,02	80,24
Derselbe frisch gedüngt:	0,85	19,41	79,74
Derselbe vor 8 Tagen gedüngt:	1,54	18,80	79,66
Grube mit Holzerde:	3,64	16,45	79,91
Muschelkalk, tonig, von Runkelrübe, lange vorher gedüngt:	0,87	19,71	79,42
Derselbe von Luzerne:	0,80	20,04	79,16
Schwerer Tonboden von Topinambur:	0,66	19,99	79,35
Fruchtbarer feuchter Boden:	1,79	19,41	78,80
Gewächshauserde:	0,97	19,66	79,37
Dieselbe, 2 Tage vorher stark gedüngt:	1,12	18,97	79,91

In der Regel ist also der Sauerstoffgehalt der Bodenluft relativ wenig vermindert gegenüber dem starken Anwachsen des CO_2-Gehaltes derselben, doch fehlt es nicht an Zahlen, welche die Möglichkeit einer Verarmung an Sauerstoff um die Hälfte in der Bodenluft vor Augen führen.

Wie sich die Bodenluft in verschiedenen Tiefen verhält, ist mehrfach untersucht worden. PETTENKOFER[1]) fand im Geröllboden von München bei 4 m Tiefe 0,346—2,611 Volumprozente CO_2, in 1,5 m Tiefe 0,243—1,198 Proz. CO_2. FLECK[2]) gab an von unbewachsenem Gartenboden (April) in 6 m Tiefe 3,38 Proz. CO_2 und 16,7 Proz. O_2; in 4 m Tiefe 2,75 Proz. CO_2 und 17,3 Proz. O_2; in 2 m Tiefe 1,68 Proz. CO_2 und 18,9 Proz. O_2. In bewachsenem Boden sind die oberen Schichten meist CO_2reicher als die unteren. EBERMAYER[3]) fand in Waldboden in 0,5 m Tiefe 1,48 Proz. CO_2, in 1 m Tiefe 0,5 Proz. CO_2. Die Untersuchungen von PETTENKOFER und FLECK ergeben auch größere CO_2-Zahlen für die wärmere Jahreszeit.

Zu berücksichtigen ist die verschieden starke Absorption der Bodenluftbestandteile durch die Bodenpartikel. CO_2 wird stärker absorbiert als O_2, dieser stärker als N[4]). Den Einfluß der erhöhten Partiärpressung der Kohlensäure in der Bodenluft hat JENTYS[5]) hinsichtlich des Gedeihens der Pflanzen untersucht und als nicht bemerklich gefunden. Zur Beurteilung des Einflusses der Zusammensetzung der

1) M. v. PETTENKOFER, Zeitschr. f. Biol., Bd. VII, p. 395; Bd. IX, p. 250. — 2) H. FLECK, Jahresber. f. Agrik.-Chem., Bd. XVI, p. 159. — 3) EBERMAYER, Wollnys Forsch. Agrik.-Phys., Bd. III, p. 1. — 4) Vgl. hierzu MULDER, Chemie der Ackerkrume, Bd. II, p. 4 (1862); BOEHM, Bot. Ztg., 1883, p. 521; WOLLNY, Wollnys Forsch., Bd. IX, p. 1 (1886). — 5) S. JENTYS, Bot. Centr., Bd. LII, p. 93 (1892). Auch zu vgl. DÉHÉRAIN u. VESQUE, Ann. sc. nat. (6), Tome III, p. 327 (1876).

Bodenluft in verschiedenen Bodentiefen sei erwähnt, daß die Wurzeln einjähriger Gewächse auf lockerem Sandboden 1 m, bei perennierenden Pflanzen mit der Zeit bis 3 m tief (Trifolium, Lathyrus silvestris) eindringen[1]). Die Beobachtungen von VOLKENS[2]) zeigten, daß bei Wüstenpflanzen die Bewurzelungstiefe noch bedeutend höher zu bemessen ist. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß in der Bodenluft unter günstigen Bedingungen fast dieselbe Sauerstoffpartiärpressung geboten ist, wie in der äußeren Atmosphäre, und wenn der Boden gut durchlüftet ist, so sind die Voraussetzungen zur Sauerstoffaufnahme für unterirdische Pflanzenorgane aus dem umgebenden Medium annähernd dieselben, wie bei oberirdischen Organen.

Die submers lebenden Pflanzen versorgen sich mit dem im Wasser gelösten Sauerstoff.

Wie bekannt, ist von den beiden Hauptbestandteilen der Luft der Sauerstoff in Wasser relativ leichter löslich als der Stickstoff, so daß die Zusammensetzung der im Wasser gelösten Luft eine andere ist, als jener der Atmosphäre. Der Vorgang ist nach dem HENRY-DALTONschen Gesetze einerseits abhängig von der Löslichkeit, andererseits aber auch von dem Partiärdrucke jedes der beiden Gase. Nach PATTERSON und SONDÉN[3]) enthält Wasser an Sauerstoff gelöst:

bei	0°	33,88 Proz.
	$+6^{\circ}$	33,60 „
	$+6{,}32^{\circ}$	33,55 „
	$+9{,}18^{\circ}$	33,60 „
	$13{,}70^{\circ}$	33,51 „
	$14{,}10^{\circ}$	33,24 „

Nach BUCHANAN[4]) (Challengerexpedition) enthält das Seewasser an der Oberfläche 33—35 Proz. O_2, in den Polarregionen mehr als in den Passatregionen. In großen Tiefen wurde keine wesentliche Differenz gefunden. BUNSEN hatte für 0° 34,91 Proz. Sauerstoff angegeben[5]). Bei gewöhnlicher Temperatur besteht demnach etwa $^1/_3$ der absorbierten Luft aus Sauerstoff. Das Wasser hält auch CO_2 stark absorbiert, doch werden physiologisch schädliche Grade der CO_2-Konzentration in natürlichen Gewässern kaum anderswo als in vereinzelten Fällen erreicht. Das pflanzenreiche Wasser von Dorfteichen soll nach KNAUTE tagsüber einen viel höheren Sauerstoffgehalt besitzen, als es selbst bei Schütteln mit atmosphärischer Luft erreicht. In der Nacht sinkt der Sauerstoffgehalt bedeutend herab[6]). Selbst im Mondschein und unter einer lichtdurchlässigen Eisdecke soll merkbare Sauerstoffanreicherung zu konstatieren sein. Schnee hindert sie durch Verdunklung.

In den Versuchen von SCHUETZENBERGER und QUINQUAUD[7]) wurde der Sauerstoffverbrauch von Hefe und Elodea unter Wasser durch Titration

1) Vgl. FRANK, Lehrbuch d. Bot., Bd. I, p. 306 (1892); PFEFFER, Physiologie, 2. Aufl., Bd. I, p. 135 (1897). — 2) VOLKENS, Flora d. ägypt.-arab. Wüste (1887). — 3) PETTERSON u. SONDÉN, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 1439. — 4) J. H. BUCHANAN, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 1605 (1877). — 5) Über Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes vgl. man die Untersuchungen von A. LÉVY u. MARBAUTIN, Compt. rend., Tome CXXIV, p. 959 (1897); NAYLOR, Chem. News, Vol. LXXXV, p. 259 (1902); WANGERIN u. VORLÄNDER, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 818; A. KAISER, Chem.-Ztg., Bd. XXVII, p. 663 (1903); MACKEY u. MIDDLETON, Chem. Centr.. 1899, Bd. I, p. 543. — 6) Vgl. N. ZUNTZ, Archiv f. Physiol. u. Anatom., Phys. Abt., 1900, Suppl., p. 311. — 7) SCHUETZENBERGER u. E. QUINQUAUD, Compt. rend., Tome LXXVII, p. 372 (1873).

mit H_2S kontrolliert (Grenze des Nachweises 0,1 ccm O_2 auf 1 Liter Wasser). Wenn BOEHM[1]) bei Elodea im dampfgesättigten Raume einen geringeren O-Konsum als bei Landpflanzen unter gleichen Verhältnissen beobachtete, so war dies kaum an etwas anderem als an der pathologischen Wirkung des abnormen Mediums gelegen.

Die Eintrittspforten des aufzunehmenden Sauerstoffes stellen bei den Spaltöffnungen führenden oberirdischen Pflanzenteilen vor allem die Stomata dar, in gleicher Weise wie für die übrigen Teile des Gasaustausches: die Aufnahme von Kohlensäure und die Abgabe von Wasserdampf und CO_2. Wie groß der praktische Anteil der Cuticula an dem Sauerstoffeintritt ist, hängt nicht nur von der Dicke der relativ wenig permeablen cutikularisierten Schicht ab, sodann auch von der Größe des Sauerstoffbedarfes, weil mit Wachstum des letzteren die Aufnahme durch Stomata und Cuticula nicht in gleichem Verhältnisse zu steigen braucht. Für Sauerstoff ist die Permeabilität der Cuticula kleiner als für CO_2. MANGIN[2]) fand, daß die Zeiten des Durchtrittes einer bestimmten Menge verschiedener Gase beim Passieren der Cuticula in folgender Relation stehen: $CO_2 = 1$; $H_2 = 2{,}75$; $O_2 = 5{,}50$; $N_2 = 11{,}50$. Die Abweichungen von den durch GRAHAM an Kautschukmembranen gefundenen Verhältnissen sind nicht bedeutend. Nach MANGIN[3]) ist die Epidermis der Blattunterseite leichter permeabel als jene der Oberseite; auch kann man die Diffusionsgeschwindigkeit der durchtretenden Gase steigern durch Entfernung der fettartigen ätherlöslichen Stoffe aus der Cuticula.

Den Einfluß der Spaltöffnungen auf die Gasdiffusion durch Stomata führende Blattoberflächen untersuchte MANGIN[4]) an verdunkelten Laubblättern, deren Ober- respektive Unterseite er mit Vaseline oder 10-proz. Gelatine überzog. Dieser Spaltöffnungsverschluß beeinflußte den Gang der Atmung bei Ilex, Hedera und Evonymus japonica bei Temperaturen unter 10° nur unwesentlich, war aber merklich bei höheren Temperaturen, wo demnach die Atmung so intensiv war, daß die „cutikuläre Atmung" nicht mehr genügte. Daß bei manchen Organen die Sauerstoffversorgung durch eine dünne Cuticula genügend bewerkstelligt werden kann, zeigt übrigens das Fortdauern der Protoplasmaströmung in isolierten Haaren, deren Schnittfläche mit Vaseline verlegt ist, ebenso deutlich. Es ist daher die Annahme von MERGET[5]), wonach ausschließlich die Spaltöffnungen die Sauerstoffversorgung bewerkstelligen, ebensowenig allgemein zutreffend, wie die entgegengesetzt lautende Meinung von BARTHÉLEMY[6]). Gegen Spaltöffnungsverschluß ist die Kohlensäureassimilation aber viel empfindlicher als die Sauerstoffatmung, weil die Kohlensäure in der Luft nur in bedeutender Verdünnung geboten ist.

Bei Zweigen, deren Oberfläche bereits mit Periderm überkleidet ist, spielen die Lenticellen eine vielleicht noch bedeutendere Rolle als Sauerstoffwege, wie die Stomata der Epidermis, weil die Peridermzellschichten möglicherweise viel ungünstigere Diffusionsbedingungen bieten als die einfache Cuticula. Über Bau und Funktion der Lenticellen oder

1) J. BOEHM, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXI, p. 694 (1875); Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 752 (1875). — 2) L. MANGIN, Compt. rend., Tome CIV, p. 1809 (1887). — 3) MANGIN, Compt. rend., Tome CVI, p. 771 (1888). — 4) MANGIN, Compt. rend., Tome CV, p. 879 (1887); ferner: ibid., Tome CVII, p. 144 (1888); Bot. Centr., Bd. XXXVIII, p. 531; Ann. agron., Tome V, p. 349 (1888). — 5) MERGET, Compt. rend., Tome LXXXIV, p. 376 (1877) und ibid., p. 959. — 6) BARTHÉLÉMY, ibid., p. 663.

Rindenporen, sind insbesondere die Untersuchungen von KLEBAHN[1]) zu vergleichen. Doch bedarf die relative Bedeutung der Lenticellen als Atmungswege noch weiteren Studiums.

Auch die Sauerstoffzuleitung aus dem Boden für die unterirdisch lebenden Organe ist nicht in hinreichendem Maße durch experimentell ermittelte Daten illustriert. Wie wir hörten, ist der Sauerstoffgehalt der Bodenluft nicht viel geringer als der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre, soweit die Bodenluft für die Wurzeln in Betracht kommt; auch wird die außerordentlich große Oberfläche des Wurzelsystems, sowie die die Diffusion sehr erleichternde mucöse Beschaffenheit der Außenschichten der Epidermismembranen an den kräftig atmenden jungen Wurzelteilen eine gewichtige Rolle spielen. Inwiefern die Sauerstoffversorgung durch die den Bodenpartikeln adhärierenden Luftschichten, oder die kapillarfestgehaltenen Luftbläschen geschieht, ist ebensowenig festgestellt, wie die möglicherweise bedeutungsvolle Rolle, welche der in der Bodenfeuchtigkeit gelöste Sauerstoff bei der Atmung der Wurzeln spielt.

Durch die Schale von lufttrockenen Samen passieren trockene Gase nach BECQUERELS[2]) Feststellungen keinesfalls in erheblichem Maße, feuchte Gase hingegen sehr merklich.

Auch bei Luftmycelien von Pilzen, bei Luftalgen (Trentepohlia z. B.), sowie bei Bakterien, die in Kontakt mit der atmosphärischen Luft leben, muß die gesamte oft beträchtliche Atmung durch Sauerstoffdiffusion durch die lückenlose Zellmembran aufrecht erhalten werden. Ob Pilzmembranen eine besonders hohe Permeabilität für Atmungsgase besitzen, ist noch nicht genau untersucht. Häufig ist schleimige Beschaffenheit und starker Wassergehalt der äußeren Membranschichten zu beobachten.

Die submers lebenden Wasserpflanzen sind natürlich auf die Sauerstoffdiffusion durch eine spaltöffnungsfreie Epidermis angewiesen. MANGIN[3]) gibt an, daß die Durchlässigkeit der spaltöffnungslosen Epidermen untergetaucht lebender Gewächse für Gase 20mal so groß sein kann, als die Permeabilität der Epidermis von Luftblättern. Über den Mechanismus des Gasaustausches bei untergetauchten Wasserpflanzen verdanken wir inbesondere DEVAUX[4]) eingehende Untersuchungen; dieselben haben gezeigt, daß die Gasdiffusion durch die Zellwände ebenso schnell verläuft wie durch Wasserlamellen. Ob es nötig ist, mit DEVAUX die Meinung von MERGET[5]) zu akzeptieren, daß untergetaucht lebende Organe durch Vermittlung einer äußerst feinen adhärierenden Luftschicht atmen, mag unentschieden bleiben. Die physikalischen Verhältnisse müssen nicht in allen Fällen absolut gleich liegen, und es steht kaum etwas im Wege, einen osmotischen Ausgleich zwischen dem in der Imbibitionsflüssigkeit der Zellhaut gelösten und dem in dem umgebenden Medium gelösten Sauerstoffes anzunehmen, sobald Konzentrationsdifferenzen aufgetreten sind.

Der Gasdruck, unter welchem der Sauerstoff submersen Pflanzen dargeboten wird, ist natürlich durch den Druck der darüber lastenden Wassersäule bestimmt; so ist es möglich, daß bei aus tiefem Wasser plötzlich zur Luft gebrachtem Fucus vesiculosus die Blasen gesprengt werden.

1) KLEBAHN, Die Rindenporen (1884). — 2) P. BECQUEREL, Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 1347 (1904). — 3) S. Anm. 3, p. 377. — 4) H. DEVAUX, Ann. sc. nat. Bot. (7), Tome IX, p. 35 (1890). — 5) S. Anm. 5, p. 377.

Die Größe des Sauerstoffkonsums kann bei vielen Pflanzen unter günstigen Vegetationsbedingungen eine relativ sehr bedeutende sein. Hierbei spielt Pflanzenspecies, Entwicklungsstadium, und auch der korrelative Zusammenhang des betreffenden Organs mit den übrigen Teilen eine bestimmende Wirkung. In einer großen Zahl der vorhandenen Untersuchungen wurde die Atmungsgröße nur durch die produzierte CO_2-Menge gemessen, was, streng genommen, kein sicheres Urteil über den Sauerstoffkonsum zuläßt, aber wenigstens in manchen Fällen ein anschauliches Bild von der Atmungstätigkeit gibt. Beim Menschen beträgt die CO_2-Abgabe in 24 Stunden rund 900 g; auf 75 kg Körpergewicht gerechnet, ist dies 1,2 Proz. des Lebendgewichtes. Bei den mit höherer Körpertemperatur begabten Vögeln ist die Respirationstätigkeit noch energischer [1]. Zum Vergleiche mit diesen Zahlen können Versuche von JOHANNSEN [2] mit Erbsenkeimlingen dienen, welche in 24 Stunden auf 57 g Keimlinge 528 mg CO_2 produzierten, also 0,93 Proz. des Frischgewichtes an CO_2. Nach DÉHÉRAIN und MOISSAN [3] ist die von verdunkelten Tabakblättern produzierte CO_2 wohl quantitativ vergleichbar der CO_2-Bildung in der Atmungstätigkeit poikilothermer Wirbeltiere, doch atmeten unter den gleichen Versuchsbedingungen Seidenraupen noch viel lebhafter. Penicillium gab in DIAKONOWS [4] Versuchen in 24 Stunden 6,83 Proz. seines Frischgewichtes an CO_2 ab. VIGNAL [5] berichtet, daß Bacillus mesentericus vulgatus in einem Quantum, welches 1 g bei 100° getrockneter Spaltpilzsubstanz entsprach, 1164,29 ccm Sauerstoff verbrauchte und 7147,28 ccm CO_2 entwickelte (binnen 24 Stunden in Bouillonkulturen). Die Blütenkolben von Arum italicum konsumieren nach GARREAU und G. KRAUS' [6] Feststellungen zur Blütezeit das 30fache des eigenen Volumens an Sauerstoff, vor und nach dem Aufblühen weniger als $^1/_8$ des eigenen Volumens.

§ 4.
Der Gasaustausch in der Atmung verschiedener Pflanzenorgane.

ROLLO [7] hatte an Gerstenkörnern, die er in Sauerstoffgas keimen ließ, beobachtet, daß Sauerstoff verschwindet und statt desselben CO_2 auftritt. Er meinte, der Sauerstoff sei zum größten Teil von den Körnern absorbiert worden, und habe andererseits mit dem Kohlenstoffe der Samen CO_2 gebildet. Analysen des Vorganges wurden erst durch SAUSSURE [8] geliefert. SAUSSURE fand, daß das Volumen der gebildeten Kohlensäure gleich sei dem Volumen des verbrauchten Sauerstoffes; er erkannte auch die Hemmung der Keimung durch die Kohlensäureanhäufung, sowie daß bei verschiedenen Samen die gleichen Materialgewichtsmengen verschieden schnell bei der Keimung Sauerstoff konsumieren. Als SAUSSURE $^1/_{12}$ des Volumens der eingeschlossenen Luft durch CO_2 ersetzte, wurde die Keimung merklich beeinträchtigt.

1) Vgl. MAC KENDRICK, Biolog. Centr., Bd. VIII, p. 667 (1889). — 2) JOHANNSEN, Untersuch. a. d. bot. Instit. Tübingen, Bd. I, p. 695. — 3) P. DÉHÉRAIN u. H. MOISSAN, Annal. sc. nat., Tome XIX, p. 321 (1874). — 4) DIAKONOW, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 3 (1886). — 5) W. VIGNAL, Contribut. à l'étude des Bactériacées, Paris 1889. — 6) GARREAU, Annal. sc. nat. (3), Tome XVI, p. 254 (1851); G. KRAUS, Abhandl. Naturforsch.-Ges. Halle, Bd. XVI (1884). — 7) ROLLO, Ann. de chim., Tome XXV, p. 40. — 8) SAUSSURE, Rech. chim. (1804), p. 8, 60—61.

Saussure wies ferner für Laubblätter, welche, nach einem heiteren Sommertage gesammelt, für eine einzige Nacht in einen mit atmosphärischer Luft gefüllten Rezipienten gestellt worden waren, die CO_2-Produktion nach; dabei wurde das Volumen der eingeschlossenen Luft vermindert, indem weniger CO_2 gebildet, als O_2 verzehrt wurde. Bei Succulenten kam es zu keiner wahrnehmbaren CO_2-Produktion, sondern nur zu Verbrauch von Sauerstoff. Succulente Blätter verbrauchten auch weniger O_2 als andere Blätter, immergrüne Blätter weniger als einjährige, Sumpfpflanzen weniger als andere Kräuter. An einer großen Zahl von Laubblättern bestimmte Saussure den in 24 Stunden verbrauchten Sauerstoff, gemessen durch das Volumen der verwendeten Blätter.

Es verbrauchten in Teilen des Blattvolumens in 24 Stunden an Sauerstoff die Blätter von:

Ilex Aquifolium Septemb.	0,86	Robinia pseudacacia Mai	5,00
Buxus sempervir. „	1,46	„ „ Septemb.	6,70
Prunus Lauroceras. Mai	3,20	Syringa vulgaris Mai	3,36
„ „ Septemb.	1,36	„ „ Septemb.	2,20
Viburnum Tinus Septemb.	2,23	Fraxinus excelsior Mai	4,32
Hedera Helix Septemb.	1,00	„ „ Septemb.	3,71
Vinca minor Juni	1,50	Pirus communis Mai	5,20
„ „ Septemb.	0,93	„ „ Septemb.	3,40
Abies pectinata Septemb.	3,00	Rosa centifolia Juni	5,40
Bupleurum fruticos. Mai	4,00	Castanea vesca Juli	5,60
Juniperus Sabina Juni	2,60	Solanum tuberosum Septemb.	2,50
„ communis Juni	2,40	Brassica oleracea Sept jung.	2,40
Fagus silvatica August	8,00	„ „ „ alt	2,00
Carpinus Betulus Mai	5,00	Urtica urens Septemb.	2,00
„ „ Septemb.	6,00	Mercurialis annua Septemb.	2,33
Aesculus Hippocast. Septemb.	4,80	Daucus Carota Septemb.	1,90
Populus alba Mai	6,20	Vicia Faba vor der Blüte	3,70
„ „ Septemb.	4,36	„ „ während der Blüte	2,00
Prunus Armeniaca Septemtb.	8,00	„ „ nach der Blüte	1,60
„ Persica Juni	6,60	Lilium candidum Mai	0,66
„ „ Septemb.	4,20	„ „ Septemb.	0,50
Juglans regia Mai	6,60	Tropaeolum majus Septemb.	3,00
„ „ Septemb.	4,40	Digitalis ambigua Juli	2,00
Quercus Robur Mai	5,50	Brassica Rapa Septemb.	1,25
„ „ Septemb.	5,50	Avena sativa Juni	2,70
Alisma Plantago August	0,70	Triticum vulgare Mai	5,00
Inula dysenterica Septemb.	1,60	Pisum sativum „	3,72
Epilobium molle Septemb.	1,90	Ruta graveolens August	2,00
Nasturtium officinal. Septemb.	1,60	Opuntia August	1,00
Polygon. persicaria „	2,00	Agave americana August	0,80
Veronica Beccabunga „	1,70	Sempervivum tector. Juli	1,00
Ranunculus reptans „	1,50	Sedum globosum Septemb.	1,50
Lythrum Salicaria Mai	2,30	Saxifraga Cotyledon Septemb.	0,60
Caltha palustris „	1,00	Sedum reflexum Juni	1,70
Carex acuta	2,25	Stapelia variegata Juli	0,63
Platanus occidentalis Septb.	3,00	Mesembryanthem. deltoid. Juli	1,70

Saussure wies auch für Wurzeln und unterirdische Reservestoffbehälter Sauerstoffaufnahme nach. Eine frisch ausgerissene Möhren-

wurzel verbrauchte in 24 Stunden ihr eigenes Volumen an O_2. Eine Kartoffelknolle konsumierte 0,4, eine Lilienzwiebel samt Wurzeln 0,39 ihres Volumens an O_2; eine Rübe 1 Volum O_2. Waren die Stengel und Blätter noch in Verbindung mit der Wurzel, so nahm die letztere ihr mehrfaches Volumen an O_2 auf.

Die Zweige von Salix alba, Eiche, Pappel und Hainbuche von 7 mm Dicke verbrauchten binnen 24 Stunden bei 15° R im Frühling und Sommer in SAUSSURES Versuchen $1/2$ bis 1 ihres Volumens an Sauerstoff; Zweige von Birn- und Apfelbaum 2—3 Volumina. Die produzierte CO_2 betrug etwas weniger als der verbrauchte Sauerstoff. Blumenblätter und Blüten verbrauchten im Schatten binnen 24 Stunden 1,1 bis 4,7 Volumina O_2; in der Sonne atmeten sie stärker. Auch die Atmung von Früchten stellte SAUSSURE an Vitis, Solanum, Pirus und Malus fest. Damit waren die Grundtatsachen für die Atmung der verschiedenen Pflanzenorgane eruiert.

GARREAU[1]) setzte SAUSSURES Versuche fort, und zeigte, daß die Atmung der Blätter in diffusem Lichte oder bei bedecktem Himmel häufig die Kohlensäureaufnahme überwiegt. Indem sich dieser Forscher des bekannten, seither viel verwendeten Apparates bediente: bestehend aus einem durch Quecksilber abgeschlossenen Steigrohr, welches an seinem oberen Ende ein Gefäß, welches die Blätter enthält und mit einem Schälchen KOH ausgerüstet ist, stellte er fest, daß sich häufig bei schwächerer Beleuchtung eine Verminderung des eingeschlossenen Luftvolums ergab.

	Temperatur	Zeit	100 g Blätter verminderten das eingeschlossene Luftvolumen um:	
Morus dasyphylla	17°	9—6 Uhr	35 ccm	Schöner Tag, schattiger Stand.
„ „	17°	9—6 „	64 „	Schlecht beleuchtetes Zimmer.
Dahlia variabilis	16°	11—6 „	14 „	Ziemlich heller Tag; im Schatten.
Phaseolus multiflorus	15°	10—6 „	40 „	Trüber Tag
Convolvulus purpureus	14°	12—6 „	40 „	„ „
Prunus Laurocerasus	18°	10—6 „	20 „	Licht eines Gewächshauses

Derartige Beobachtungen bergen allerdings eine bedeutende Anzahl von Fehlerquellen. Deswegen ist auch GARREAUS Angabe, daß die Quantität der exhalierten CO_2 viel geringer als die Menge des aufgenommenen Sauerstoffes sei, mit Vorsicht aufzunehmen. BOUSSINGAULTS[2]) spätere Versuche zeigten denn auch bezüglich des letzteren Punktes ein anderes Resultat; für Laurocerasus und Nerium ergab sich eine Produktion von CO_2, welche dem gleichzeitigen Sauerstoffkonsum fast gleich war. BOUSSINGAULT gab folgende Daten, bezogen auf 1 qdm Blattfläche und 1 Stunde.

Prunus Laurocerasus	0,39 ccm CO_2 produziert;	0,33 ccm O_2 aufgenommen.
Nerium Oleander	0,30 „ „ „	0,32 „ „ „
„ „	0,33 „ „ „	0,31 „ „ „
„ „	0,42 „ „ „	0,44 „ „ „
„ „	0,20 „ „ „	0,21 „ „ „

1) GARREAU, Annal. sc. nat. (3), Tome XV, p. 6 (1851). — 2) BOUSSINGAULT, Agronomie etc., Tome IV, p. 324 (1868).

Als BONNIER und MANGIN[1]) beblätterte Zweige im abgeschlossenen Raume mit konstanter Feuchtigkeit im Dunklen kurze Zeit atmen ließen, fanden sie in einer Reihe von Fällen das Verhältnis des aufgenommenen Sauerstoffes zur abgegebenen Kohlensäure gleich 1, in anderen Fällen war der Quotient $\frac{CO_2}{O_2}$ viel kleiner als 1. Die Temperatur hatte zwischen 0° und 30° bei einer bestimmten Pflanzenart auf den Wert dieses Verhältnisses keinen merkbaren Einfluß. DÉHÉRAIN und MAQUENNE[2]) konstatierten bei Evonymus japonica im Februar einen Wert von $\frac{CO_2}{O_2} = 0{,}96$, im April sogar, von 1,2, so daß hier bedeutend mehr CO_2 aufgenommen wurde, als Sauerstoff verbraucht wurde. Auch spätere Erfahrungen von MAQUENNE[3]) zeigen, daß eine gewisse Freiheit in dem Verhältnisse der aufgenommenen Sauerstoffmenge zur abgegebenen CO_2-Quantität besteht. Man war im Anschlusse an diese Untersuchungen ferner bemüht, die Zusammensetzung der Binnenluft in Blättern zu eruieren. Darüber haben besonders GRÉHAUT und PEYROU[4]) Beobachtungen veröffentlicht, welche zeigten, daß der Sauerstoffgehalt der Blätterluft nach Beleuchtung, Temperatur, Luftbewegung, nach dem Alter der Blätter sehr verschieden groß sein kann; Kohlensäure ist darin sehr reichlich zugegen.

A. MAYER[5]) hat es wahrscheinlich gemacht, daß bei Schattenpflanzen die Intensität der Blätteratmung geringer zu sein pflegt, als bei lichtliebenden Gewächsen. Es verbrauchten von MAYERs Versuchsobjekten an Sauerstoff:

Secale cereale	15—17	Volumprozent O_2
Phalangium viviparum	4	„
Saxifraga sarmentosa	3—4	„
Tradescantia zebrina	3	„
Aspidistra elatior	1	„

Diese Eigentümlichkeit der Schattenpflanzen würde als Teilerscheinung der Anpassung an eine geringere Assimilation und langsameres Wachstum zu deuten sein.

Etiolierte Blätter von Lichtpflanzen hingegen unterscheiden sich, im Dunklen auf Zuckerlösung schwimmend, bezüglich ihrer Atmungsintensität nicht von grünen Blättern [PALLADIN[6])].

Die bereits durch SAUSSURE konstatierte geringere Atmung von Succulentenblättern wird auch durch neuere Untersuchungen von AUBERT[7]) konstatiert. Dieser Forscher, welcher nicht fleischige Blätter zum Vergleiche heranzog, gibt folgende Zahlen:

1 g Frischgewicht von:	konsumierte bei 12—13° in 1 Stunde ccm Sauerstoff:
Cereus macrogonus	3,00
Picea excelsa	44,00
Vicia Faba	97,00
Triticum sativum	291,00

1) G. BONNIER u. L. MANGIN, Compt. rend., Tome XCVIII, p. 1064 (1884). — 2) P. DÉHÉRAIN u. L. MAQUENNE, Compt. rend., Tome C, p. 1234 (1885); Annal. agron., Tome XII, p. 145 (1886); Compt. rend., Tome CIII, p. 167 (1886). — 3) MAQUENNE, Compt. rend., Tome CXIX, p. 100 (1894). — 4) N. GRÉHAUT u. J. PEYROU, Compt. rend. (1885), Tome C, p. 485, 1475; PEYROU, Just bot. Jahresber., 1888, Bd. I, p. 62. — 5) A. MAYER, Kgl. Akad. Amsterdam, 1891, p. 272; Landw. Versuchst., Bd. XL, p. 203 (1892). — 6) W. PALLADIN, Bot. Centr., Bd. LVIII, p. 375 (1894). — 7) E. AUBERT, Rev. gén. Bot., Tome IV, No. 41 (1892); Rech. physiol. sur les plant. grass. Thèse. Paris 1892. IIme. partie, p. 54.

Auch die Beobachtung SAUSSURES, daß Sumpf- und Wasserpflanzen schwächeren Sauerstoffkonsum zeigen, als Landpflanzen, wurde bestätigt; so durch GARREAU und später von FREYBERG[1]) Nach letzterem Autor verbrauchte 1 g Trockengewicht der Pflanzen in 24 Stunden in ccm Sauerstoff:

Triticum vulgare	(15 mm Wurzellänge)	bei 15,3—17,7° C	67,9 ccm
" "	(35 " ")	" 16,4—18,3° "	82,8 "
Oryza sativa	(14,6 " ")	" 14,1—17.1° "	44,4 "
" "	(27 " ")	" 16,7—18,1° "	55,1 "

Die Atmung der Blattknospen ist, wie bereits GARREAU fand, sehr energisch, und übertrifft an Intensität die Atmung entfalteter Blätter. Selbst im Sonnenlichte exhalieren die unentfalteten Knospen oft viel CO_2, da ihr Chlorophyllapparat noch nicht, oder sehr schwach funktioniert [CORENWINDER[2])]. BORODIN[3]) fand die Intensität der Knospenatmung, wie bei keimenden Samen, parallel gehend der großen Wachstumsperiode; auch gab dieser Forscher nähere Untersuchungen des Ganges der Atmungskurve bei abgeschnittenen knospentragenden Zweigen. Das Verhältnis $\frac{CO_2}{O_2}$ während der Winterruhe der Knospen von Holzpflanzen findet sich in einer Arbeit von MANGIN[4]) dargelegt. Ob sich Beziehungen zu dem Gehalte an Reservefett und Reservekohlenhydraten ergeben, ist jedoch hier noch nicht näher verfolgt.

Die Blütenatmung wurde gleichfalls schon durch SAUSSURE untersucht[5]). Von ihrer Energie legt die bekanntlich leicht meßbare Temperaturerhöhung im Innern eines Haufens abgeschnittener Blüten Zeugnis ab. Während der eigentlichen Blütezeit fand SAUSSURE die höchste Atmungsintensität. Aus SAUSSURES Daten stammen folgende Zahlen (ausgedrückt in Multiplis des Blütenvolumens):

	Nicht entfaltete Blüten	Entfaltete Blüten	Abblühend	
Passiflora serrata	6	12	7	Vol. Sauerstoff in 12 Stdn.
Hibiscus speciosus	6	8,7	7	" O_2 " 24 "
Cucurbita Melopepo	7,4	12,0	10,0	" " " 24 "

Männliche Blüten atmeten intensiver als die weiblichen, und die Geschlechtsorgane stärker als die Blütenhüllen.

Ebenso gibt CAHOURS[6]) den größten Sauerstoffkonsum von Griffel und Staubblättern der Blüten an, die auch am meisten CO_2 entwickeln. Dieser Forscher fand das Verhältnis der ausgeschiedenen Kohlensäure zum aufgenommenen Sauerstoff nicht immer gleich. CURTEL[7]) findet, daß von den Blütenhüllen stets etwas weniger CO_2 abgegeben wird, als das aufgenommene Sauerstoffvolumen beträgt. Die Gesamtintensität der Atmung übertrifft jene der Blätter. Angaben über die Atmung der Pollenschläuche finden sich bei MANGIN[8]).

1) FREYBERG, Landw. Versuchst. (1879), p. 463. — 2) CORENWINDER, Compt. rend., Tome LVII, p. 266 (1863). — 3) J. BORODIN, Sitz.-Ber. bot. Sekt. Petersburg. Naturforsch.-Ges., 20. Mai 1880; Untersuch. üb. d. Pflanzenatmung I, Petersburg 1881; Bot. Centr., Bd. LVIII, p. 374 (1894). — 4) MANGIN, Bull. soc. bot., Tome XXXIII (1886), p. 185. — 5) SAUSSURE, Ann. chim. phys. (2), Tome XXI, p. 279 (1822). — 6) CAHOURS, Compt. rend., Tome LI, p. 496 (1864). — 7) G. CURTEL, Compt. rend., Tome CXI, p. 539 (1890). Ferner auch MOISSAN, Ann. sc. nat., Tome VII, p. 282 (1878). — 8) MANGIN, Bull. soc. bot., Tome XXXIII, p. 337 (1886).

Die Atmung von Früchten wurde seit SAUSSURE[1]) von zahlreichen Autoren, wie FRÉMY, CAHOURS[2]), LASKOWSKY[3]), CHATIN, GUIGNET, BERTHELOT an verschiedenen Objekten näher untersucht. Nach den vorhandenen Angaben ist sowohl beim Reifen der Früchte das Volum des aufgenommenen Sauerstoffes ungefähr gleich dem Volum der abgegebenen CO_2, als auch bei reifen fleischigen Früchten, wie Äpfeln, Orangen, Zitronen, Granatäpfeln. Daß die in reifen Früchten vorhandene Binnenluft, wie LIVACHE[4]) behauptete, kohlensäurefrei ist, wird durch neuere Beobachtungen nicht bestätigt. Von den Literaturangaben führe ich an Daten von LUMIA[5]) über die Binnenluft unreifer Feigen, und von NEGRI[6]) über die Binnenluft der Hülsen von Gomphocarpus.

Binnenluft unreifer Feigen	5,25 Proz. CO_2	17,914 Proz. O_2	76,834 Proz. N
„ reif. Gomphocarpus Hülsen	3,48 „ „	23,15 „ „	73,37 „ „
„ unreifer Gomphocarpus, Hülsen	9,88 „ „	16,59 „ „	73,53 „ „

Daß bei der Feige reife Früchte ebenfalls weniger Kohlensäure in der Binnenluft enthalten, als unreife, ist noch hinzuzusetzen. Im Innern der hohlen Frucht von Cucurbita maxima fand DEVAUX[7]) folgende Luftzusammensetzung: 2,52 Proz. CO_2, 18,29 Proz. O_2 und 79,19 Proz. N; ganz ähnlich auch bei Cuc. melanosperma. Es ist also die Sauerstoffverarmung der Luft im Innern dieser massiven Gewebekörper nicht bedeutend zu nennen; der Kohlensäuregehalt ist jedoch kein geringer. DEVAUX[8]) hat auch eingehend die Modalitäten des Gasaustausches der Früchte dargelegt, und den Anteil der Diffusion gelöster Gase aus den Geweben, sowie den Anteil der Poren in den Fruchthüllen an einem direkten Gasaustausche zu bestimmen gesucht; näheres ist in den zitierten Arbeiten von DEVAUX einzusehen. Nach DEVAUX ist der Gasdruck im Innern der Früchte meist verschieden vom äußeren Luftdruck, bald größer, bald kleiner, doch ohne bedeutende Differenzen.

Auch ruhende Samen zeigen eine geringe Atmung. Der Gewichtsverlust, welchen Getreidekörner beim Lagern erfahren, und welcher nach den bei SACHSSE[9]) angeführten Daten in einem Jahre bei Gerste 3,0 Proz., bei Hafer 3,5 Proz. der Samensubstanz beträgt, ist teils auf Wasserverlust, teils auf CO_2-Abgabe zu beziehen. Während die Gerste im ersten Jahre den angeführten relativ bedeutenden Substanzverlust erfährt, verlieren die Körner in dem folgenden Jahre nur 1 Proz. an Gewicht. Wissenschaftliche Versuche über diese Erscheinung stellten VAN TIEGHEM und BONNIER[10]), ferner MUNTZ[11]) an, wonach verschiedene Samen (Pisum, Phaseolus, Linum, Vicia) nach zweijährigem Liegen unter Luftzutritt niedereres Gewicht aufweisen, dagegen keinen Gewichtsverlust erfahren, wenn sie in reiner Kohlensäure aufbewahrt werden; in letzterem Falle waren sie nach 2 Jahren aber auch keimungsunfähig. Schon diese Untersuchungen zeigten, daß kleine Mengen CO_2 auch von lufttrockenen ruhenden Samen ausgeschieden werden. Wenn nun in der

1) SAUSSURE, Ann. chim. phys. (2), Tome XIX, p. 163, 338 (1821). — 2) S. Anm. 6, p. 383. — 3) SABANIN u. LASKOWSKY, Landw. Versuchst., Bd. XXI, p. 195 (1878). — 4) LIVACHE, Ann. chim. phys. (5), Tome XII, p. 429 (1877). — 5) LUMIA, Nuov. Giornal. Bot., Vol. XXI, p. 317 (1889). — 6) G. DE NEGRI, Malpighia, Vol. V, p. 428 (1891). — 7) H. DEVAUX, Rev. gén. Bot., Tome III, p. 49 (1891). — 8) DEVAUX, Ann. soc. nat. (7), Tome XIV, p. 297 (1891). — 9) R. SACHSSE, Agrik.-Chem., p. 489. — 10) VAN TIEGHEM u. BONNIER, Compt. rend., 1882, p. 25. — 11) MUNTZ, Compt. rend., Tome XCII, p. 97, 137 (1881).

Tat, wie BECQUERELS[1]) Versuche annehmen lassen, durch die lufttrockene Samenschale trockene Luft oder CO_2 nicht wahrnehmbar passieren, so wäre noch zu entscheiden, ob nicht in monatelang oder jahrelang fortgesetzten Versuchen sich doch eine Gasdiffusion nachweisen läßt oder ob ein Feuchtigkeitsgehalt der umgebenden Luft den Atmungsgaswechsel erst gestattet. BECQUEREL denkt an eine Bedeutung des im Samen selbst enthaltenen Sauerstoffgases. MUNTZ erkannte auch bereits, daß die Atmung sehr gesteigert wird, wenn sich der Wassergehalt der Samen erhöht. Neue Versuche von KOLKWITZ[2]) ergaben, daß bei 10—11 Proz. Wassergehalt von Gerstenkörnern (ein Wassergehalt, wie er trocken lagernden Körnern entspricht) in 24 Stunden $^1/_3$ bis $1^1/_2$ mg CO_2 pro Kilogramm produziert werden; man kann aber diese Ausscheidung durch Temperaturerhöhung etwas steigern. Steigt der Wassergehalt über 15 Proz., so nimmt die Atmung rapid zu, so daß 1 kg Gerste bei 33 Proz. Wassergehalt in 24 Stunden schon 2000 mg CO_2 ausscheidet. KOLKWITZ machte auch die interessante Beobachtung, daß grob zerkleinerte Gerstenkörner stärker atmen als intakte Körner; ob hierbei die vergrößerte Oberfläche oder der Wundreiz eine Rolle spielt, ist aber noch unbestimmt. Daß die minimale Atmung lufttrockener Samen den Hauptfaktor des Keimfähigbleibens darstellt, ist nicht wahrscheinlich. Ein gewisser Anteil am Leben ruhender Samen kommt der Atmung sicher zu, doch dürfte die langsame Strukturänderung kolloidaler Bestandteile (Eiweiß und Kohlenhydratreserven; das Protoplasma selbst) bei andauernder Wasserentziehung den Hauptanteil an dem Verluste der Keimfähigkeit haben. Auch werden durch lange dauernden Kontakt mit der atmosphärischen Luft Veränderungen des Reservefettes eingeleitet, weswegen Ölsamen sich im luftleeren Raum besser konservieren lassen [LAURENT[3])].

Die energische Atmung keimender Samen ist seit Beginn des 19. Jahrhunderts außerordentlich oft untersucht worden. Wir behalten uns vor, die ausführliche Besprechung derselben an die Darlegung der Beziehungen zwischen Atmung und Vegetationsgang zu knüpfen. Über die Intensität der Keimungsatmung gab schon SAUSSURE[4]) einige Zahlen.

1 g Samen war 24 Stunden in Wasser ohne Luftzutritt gequollen. In einen 250 ccm fassenden Luftraum gebracht, zeigten die Samen folgenden Gasaustausch.

Cannabis sativa	bei 22° C	in 43 Std.	19,7 ccm O_2 aufgen.	13,26 ccm CO_2 produz.
Brassica Napus	„ 21,5°	„ 42 „	31,4 „ „	24,39 „ „
Madia sativa	„ 13,0°	„ 72 „	15,83 „ „	11,94 „ „

Über die Atmung des Malzes auf der Tenne sind Untersuchungen von SCHÜTT[5]) vorhanden. BURLAKOW[6]) hat bei Weizen die Atmungsintensität des Embryos und jene des Endosperms verglichen: der erstere atmet im Keimungsbeginn 20mal so intensiv, wie das Endosperm. Die nähere Analyse dieser Verschiedenheiten steht noch aus.

Es ist zweckmäßig, Atmungsapparate mit Vorrichtungen zur Konstanthaltung der Zusammensetzung der Luft im Keimlingsrezipienten zu

1) P. BECQUEREL, Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 1347 (1904). — 2) KOLKWITZ, Ber. bot. Ges., Bd. XIX, p. 285 (1901). Vgl. auch O. QVAM, Biochem. Centr., 1904, Ref. 1121. — 3) E. LAURENT, Compt. rend., Tome CXXXV, p. 1091 (1902). — 4) SAUSSURE, Frorieps Notizen, 1842, Bd. XXIV, No. 16. — 5) F. SCHÜTT, Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 184. — 6) BURLAKOW, Arbeiten Naturforsch.-Ges. Charkow, Bd. XXXI (1897), Beilage, p. 1.

verwenden. Derartige Vorrichtungen sind mehrfach beschrieben worden, z. B. von GODLEWSKI [1]). Speziell für Versuche mit Malz ist ein Atmungsapparat von O. REINKE [2]) konstruiert. ARSONVAL [3]) gab eine Vorrichtung an, welche eine Aufzeichnung des Volumens der ausgeschiedenen CO_2 durch Registrierapparate zuläßt.

Wurzeln und unterirdische Speicherorgane wurden seit SAUSSURE von zahlreichen Forschern hinsichtlich ihrer Atmung näher untersucht. Wurzeln atmen unter günstigen Bedingungen sehr lebhaft. Die Keimwurzeln von Vicia Faba erlitten in Versuchen von PALLADIN [4]) in 20 Stunden einen Trockensubstanzverlust von 4,6 Proz. durch Sauerstoffatmung. Eingehende Untersuchungen über den Gang der CO_2-Ausscheidung durch Maiswurzeln, die in Nährlösungen gezogen wurden, finden sich bei DÉHÉRAIN und VESQUE und bei SAIKEWICZ [5]), wo auch die älteren Arbeiten über Wurzelatmung zusammengestellt sind. Bei Tag soll nach den Mitteilungen von CAUVET [6]) und SAIKEWICZ [7]) die Kohlensäureproduktion der Wurzeln bedeutender sein, als in der Nacht. Besonders die Wurzel der Zuckerrübe ist öfters eingehend untersucht worden. Während des Aufbewahrens der Wurzeln dauert, wie schon HEINTZ [8]) fand, die Respiration unter Verbrauch von Zucker fort, so daß eine Miete von 50000 Kilo Rüben bei 10° C binnen 2-monatlicher Lagerung rund 1 Proz., d. h. 500 kg Zucker nach den Berechnungen dieses Autors verlieren würde. Die letzten Untersuchungen von STROHMER [9]) über diesen Gegenstand haben gezeigt, daß man, den theoretischen Voraussetzungen entsprechend, die Atmung der Rüben auf ein Minimum herabsetzen kann, wenn man die möglichst unverletzten Wurzeln bei etwa 0° und geringem Luftzutritt lagern läßt; aufheben läßt sich aber die Wurzelatmung unter keinen Verhältnissen.

Von den unterirdischen Speicherorganen ist die Kartoffelknolle hinsichtlich ihrer Atmung am besten bekannt. MÜLLER-THURGAU [10]) führt den interessanten Nachweis, daß die Atmungsintensität der mit dem Stock zusammenhängenden reifenden Knollen bedeutend höher ist, als die Atmungsgröße abgetrennter Knollen. Nach Durchschneiden der Verbindung mit der Mutterpflanze sinkt die Atmung einige Tage hindurch allmählich ab, und bleibt schließlich bei einer Intensität stehen, welche während der Ruheperiode der Knolle beibehalten wird. Gegen das Ende der Ruhezeit steigt die Intensität der Atmung wieder an. Über den Mechanismus des Gasaustausches und die Beschaffenheit der Innenatmosphäre von atmenden Kartoffelknollen besitzen wir Angaben von DEVAUX [11]); auch im Innern der Knollen ist die Binnenluft noch so reich an Sauerstoff, daß keine Alteration der Atmungstätigkeit durch Sauerstoffmangel anzunehmen ist. Der Kohlensäuregehalt kann aller-

---

1) E. GODLEWSKI, Bot. Ztg., 1882, p. 803. Vgl. auch HANRIOT u. RICHET, Compt. rend., Tome CIV, p. 435 (1887). — 2) O. REINKE, Zeitschr. Spiritusindustr., Bd. XXIV, p. 109 (1901). — 3) A. D'ARSONVAL, Compt. rend. soc. biol., 1886, p. 161. — 4) PALLADIN, Ber. bot. Ges., Bd. IV, p. 322 (1886); Bedeutung des Sauerstoffes f. d. Pfl., Bull. soc. Imp. Soc. Naturalist. Moscou, Tome LXII, p. 127 (1886). — 5) P. DÉHÉRAIN u. VESQUE, Annal. sc. nat. (6), Tome III, p. 327 (1876); SAIKEWICZ, Just bot. Jahresber., 1877, p. 722. Ferner NOBBE, Landw. Versuchst., Bd. VII, p. 451 (1865). — 6) CAUVET, Bull. soc. bot., Tome XXVII, p. 113 (1880). — 7) A. SAIKEWICZ, Annal. agron., Tome VII, p. 476 (1882). — 8) A. HEINTZ, Just bot. Jahresber., 1873, p. 358. — 9) F. STROHMER, Österr. Zeitschr. Zuckerindustr., Bd. XXXI, p. 933 (1903); Bd. XXXII, p. 1 (1903). — 10) MÜLLER-THURGAU, Landw. Jahrb., Bd. XIV, p. 851 (1885). — 11) DEVAUX, Bull. soc. bot., Tome XXXVII, p. 257, 272 (1890).

dings [ebenso im Holze nach BOEHM[1])] bedeutend in diesen Organen zunehmen. Hinsichtlich der Atmung von Kartoffelknollen ist auch auf einige neuere Angaben von VÖCHTING[2]) hinzuweisen.

Chlorophyllfreie Phanerogamen wurden bezüglich ihrer Atmung untersucht von LORY[3]) (Orobanche, Lathraea, Neottia) und von CHATIN[4]) (Cytinus Hypocystis). Die genannten Saprophyten und Parasiten atmen sehr energisch. Die blütentragenden Stengel von Monotropa fand jedoch DETMER[5]) von schwacher Atmungstätigkeit.

Über die Atmung der Moose berichtete schon GRISCHOW, in neuerer Zeit BONNIER und MANGIN, sowie JÖNSSON[6]). Die spezifischen Differenzen hinsichtlich der Intensität der Atmung sind nach den Angaben des letztgenannten Autors bei den Moosen ziemlich bedeutend. Für 1 kg Trockensubstanz produzierten in 10 Stunden Kohlensäure in ccm:

Sphagnum cuspidatum, Wasserform	13,7	ccm
Fontinalis antipyretica	10,5	„
Hypnum cupressiforme	7,4	„
Fissidens taxifolius	3,0	„

Versuche über Atmung von Algen stellten BONNIER und MANGIN[7]) für Fucus und Nostoc an, welche ergaben, daß der Wert der Relation $\frac{CO_2}{O_2}$ bei diesen Objekten unter 0,5 herabgehen kann. Von späteren Arbeiten sei auf die Mitteilungen von LOVÉN[8]), welche marine Florideen, Phaeophyceen und Grünalgen betreffen, und von SCHLOESING[9]) für Cystococcus humicola, Ulothrix zonata und Scenedesmus acutus hingewiesen. PALLADIN[10]) verdanken wir eine Studie über die Sauerstoffatmung des einzelligen Chlorothecium saccharophilum in Reinkulturen. Auch hier überwiegt die Kohlensäureausscheidung über den Sauerstoffverbrauch. Die Intensität der Atmung auf die Trockensubstanz des Objektes bezogen, läßt sich aus PALLADINS Versuchen nicht berechnen.

Die Atmung der Flechten wurde von GRISCHOW ebenfalls schon 1819 entdeckt. 1875 untersuchte GODLEWSKI[11]) die Atmung von Borrera (Physcia) ciliaris im Dunklen, und fand, daß diese Flechte bei 17° C binnen 24 Stunden ein dem eigenen Volumen gleiches Volumen Sauerstoff konsumiert. In eingehender Weise untersuchte JUMELLE[12]) in neuerer Zeit die Atmung bei verschiedenen Flechtenarten.

Die Sauerstoffatmung der Pilze war bereits INGENHOUSS wohlbekannt, doch scheinen quantitative Versuche hierüber erst von GRISCHOW angestellt worden zu sein, welcher eine Reihe von Hutpilzen hinsichtlich ihrer Sauerstoffaufnahme und CO_2-Produktion in Licht und Dunkel untersuchte[13]). Weitere größere Untersuchungsreihen rühren von MARCET[14]) her, welcher auch die Atmung der Pilze in reinem Sauerstoff

1) J. BOEHM, Landw. Versuchst. Bd. XXI, p. 373 (1878). — 2) VÖCHTING, Bot. Ztg., 1902, Bd. I, p. 91. — 3) CH. LORY, Annal. sc. nat., Tome VIII, p. 158 (1847). — 4) CHATIN, Compt. rend., Tome LVII, p. 553 (1863). — 5) DETMER, Jenaische Gesellsch. Med. u. Naturwiss., 18. Nov. 1881. — 6) B. JÖNSSON, Compt. rend., Tome CXXXII (1896); Tome CXIX, p. 440 (1894). — 7) BONNIER u. MANGIN, Annal. sc. nat., Tome XIX, p. 217 (1884). — 8) HEDVIG LOVÉN, Svensk. Vet. Ak. Stockholm, 1891. — 9) TH. SCHLOESING F., Compt. rend., Tome CXVII, p. 813 (1894). — 10) W. PALLADIN, Centr. f. Bakt. (II), Bd. XI, p. 146 (1903); L. PETRASCHEVSKY, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 323 (1904). — 11) E. GODLEWSKI, Just bot. Jahresber., 1875, p. 883. — 12) H. JUMELLE, Rev. gén. bot., Tome IV, p. 112 (1892); Compt. rend., Tome CXIII, p. 920 (1891). — 13) Vgl. GRISCHOW, l. c. (1819), p. 161. — 14) F. MARCET, Annal. chim. phys. (2), Tome LVIII, p. 407 (1835).

und reinem Stickstoffgas studierte. Viele Arbeiten über Atmung der Pilze beziehen sich auf das Verhältnis zur Nahrung, Temperatur, Licht etc. und sind im folgenden Paragraphen gelegentlich der Würdigung des Einflusses dieser Faktoren auf die Sauerstoffatmung näher berührt. Die Atmung der Schimmelpilze hat wohl zuerst PASTEUR[1]) untersucht. In neuerer Zeit haben sich hiermit DIAKONOW[2]) und viele andere Forscher befaßt. Auch für die Atmung der Hefe waren die Arbeiten PASTEURS, ferner diejenigen von SCHÜTZENBERGER grundlegend. Die höheren Pilze (verschiedene Agaricineen und Polyporeen) wurden in neuerer Zeit besonders durch BONNIER und MANGIN[3]) in geeigneten Apparaten auf ihren Gasaustausch in der Atmung hin untersucht. Das Verhältnis $\frac{CO_2}{O_2}$ war für die einzelnen Arten verschieden, immer aber kleiner als 1; von der Temperatur zeigte es sich in seinem Werte nicht abhängig. Anders scheint es bei der Atmung der Hefe zu sein, die von GRÉHAUT und QUINQUAUD[4]) daraufhin untersucht wurde. Diese Autoren, mit welchen frühere Angaben von PAUMÈS[5]) nicht übereinstimmen, gaben für den Atmungsgaswechsel der Hefe folgende Zahlen:

Temperatur	Versuchsdauer	O_2	CO_2	$\frac{CO_2}{O_2}$
0°	60 Minuten	2,4 ccm	2,1 ccm	0,87
9,7°	66 „	5,3 „	3,4 „	0,64
13,8°	30 „	2,4 „	2,6 „	1,06
17,0°	30 „	3,0 „	3,2 „	1,05
19,5°	30 „	2,8 „	3,9 „	1,4
21,0°	30 „	3,8 „	6,0 „	1,5
26,0°	30 „	3,1 „	5,8 „	1,9
27,6°	30 „	4,1 „	9,6 „	2,3
30,3°	30 „	3,9 „	9,4 „	2,4
36,0°	30 „	4,0 „	9,6 „	2,4
40,0°	15 „	3,5 „	11,2 „	3,2
46,3°	30 „	4,9 „	22,3 „	4,5

Hier ist also das Verhältnis der ausgeschiedenen CO_2-Menge zum aufgenommenen Sauerstoff mit der Temperatur veränderlich und nimmt mit der steigenden Temperatur konstant zu. Die nähere Würdigung dieser Erfahrung gehört in die folgenden Darlegungen.

Auch auf den Atmungsgaswechsel der Bakterien wird noch gelegentlich der Ausführungen über Abhängigkeit der Atmung von äußeren Faktoren und anderen Anlässen in den weiteren Paragraphen zurückzukommen sein. Die ersten Untersuchungen über Atmung von Bakterien stammen von HATTON[6]) und von LIBORIUS[7]). Der letztgenannte Forscher machte zuerst die seither allgemein gebräuchliche Unterscheidung der „obligat" und „fakultativ" sauerstoffbedürftigen Formen.

LÜBBERT[8]) stellte Untersuchungen über die Atmung des Staphylococcus pyogenes aureus an; SCHITTENHELM und SCHRÖTER[9]) für Bact.

1) PASTEUR, Flora 1863, p. 9. — 2) DIAKONOW, Ber. bot. Ges., Bd. IV, p. 2 (1886). — 3) BONNIER u. MANGIN, Annal. sc. nat., Tome XVII, p. 210 (1884). — 4) GRÉHAUT u. QUINQUAUD, Compt. rend., Tome CVI, p. 609 (1888). — 5) PAUMÈS, Just bot. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 92. — 6) F. HATTON, Journ. chem. soc. London, Vol. XXXIX, p. 247 (1881). — 7) P. LIBORIUS, Zeitschr. f. Hygiene, Bd. I, p. 115 (1886). — 8) LÜBBERT, Biolog. Spaltpilzuntersuchungen (1886), p. 38. — 9) A. SCHITTENHELM u. F. SCHRÖTER, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXV, p. 146 (1903).

coli commune. HESSE[1]) studierte die Beziehungen zwischen Wachstum und Atmungsgaswechsel von Bakterien. Es sei auch an die interessanten Beobachtungen BEIJERINCKS[2]) über die „Atmungsfiguren“ bei Bakterien erinnert. In letzter Zeit hat TANGL[3]) versucht, die gesamte kalorimetrisch bestimmbare Energie in ihrem Verbrauche während der Entwicklung von Bakterien auf bestimmten Substraten zu kontrollieren. Beziehungen zum Atmungsgaswechsel wurden jedoch hierbei nicht verfolgt. Zur Untersuchung des Gaswechsels von Bakterien hat WEISSENBERG[4]) einen kleinen registrierenden Apparat angegeben.

Ozon wird von Bakterien wie von anderen Organismen an Stelle von Sauerstoff in der Atmung nicht verwendet, sondern wirkt schädlich[5]).

§ 5.

Atmung und Entwicklungsperiode.

A. MAYER[6]) hat 1875 richtig hervorgehoben, wie wichtig es sei, den Atmungsstoffwechsel andauernd während einer längeren Entwicklungsperiode von Pflanzen und Pflanzenorganen zu verfolgen. Man hat hierbei zwei Wege zur Verfügung: die Feststellung des Gasaustausches oder die elementaranalytische Methode.

Besonders geeignet zur Untersuchung derartiger Probleme ist die Keimung der Samen, die in der Tat seit HUBER (1801)[7]) und SAUSSURE[8]) vielfältig studiert worden ist. Eine Arbeit über die Keimung von Ricinus lieferte 1865 FLEURY[9]), und sodann sind Studien von WIESNER[10]) über die Temperaturerhöhung und den Gang der CO_2-Entwicklung beim Keimen des Hanfes und anderer Objekte zu erwähnen. Genauere Daten lieferte SACHSSE[11]) in seinen Studien über die Keimung von Pisum. Der von WOLKOFF und MAYER[12]) beschriebene Atmungsapparat wurde sodann von MAYER[13]) in ausführlichen Untersuchungen über die Keimung des Weizens verwendet, worin die „große Periode der Atmung“ für Keimpflanzen mit Hilfe der Feststellung des Gasaustausches zum erstenmal bestimmt wurde. Die Intensität der Atmung steigt nach Aufnahme des Sauerstoffatmungsprozesses sehr rasch an, verharrt einige Tage auf ihrem Maximum und zeigt am 20.—21. Tage eine Neigung zum Abfall (für 22—24° C). Aus MAYERS Tabellen seien nachstehende Werte angeführt, sie entsprechen 4 Keimpflanzen.

1) W. HESSE, Zeitschr. Hyg., Bd. XV, p. 17 (1893). — 2) BEIJERINCK, Centr. f. Bakt., Bd. XIV, No. 23 (1893). — 3) F. TANGL, Pflüg. Arch., Bd. XCVIII, p. 475 (1903). — 4) H. WEISSENBERG, Centr. Bakt. (II), Bd. VIII, p. 370 (1902). — 5) Vgl. z. B. OHLMÜLLER, Arbeiten kais. Gesundheitsamt, Bd. VIII, Heft 1 (1892); H. SONNTAG, Zeitschr. Hyg., Bd. VIII, p. 95 (1890); WISSOKOWICZ, Einfluß von Ozon auf das Wachstum von Bakterien, 1890. — 6) A. MAYER, Landw. Versuchst., Bd. XVIII, p. 245 (1875). — 7) FR. HUBER u. SENEBIER, Mémoires sur l'influence de l'air dans la germination (1801), p. 110. — 8) SAUSSURE, Mém. soc. phys. Génève, Tome VI, p. 557 (1833). — 9) FLEURY, Ann. chim. phys. (4), Tome IV, p. 44 (1865). — 10) WIESNER, Landw. Versuchstat., Bd. XV, p. 135 (1872). — 11) R. SACHSSE, Keimung von Pisum (1872). — 12) A. v. WOLKOFF u. A. MAYER, Landw. Jahrb., Bd. III, p. 481 (1874). — 13) A. MAYER, Landw. Versuchst., Bd. XVIII, p. 245 (1875).

	Tag	Gasvolum. ccm	Sauerstoffverbrauch absol. ccm	Sauerstoffverbrauch stündlich ccm	Temperatur	
I	1. 9h 30' a. m.	56,71	0,06	0,01	23,3° C	Quellung des Embryos merklich
	1. 4h 35' p. m.	56,65				
	2. 9h 50' a. m.	55,81	0,84	0,04	24,0° C	
	3. 3h p. m.	54,41	1,40	0,05	24,1° C	Plumula 3 mm lang
II	3. 9h 45' p. m.	59,07	1,03	0,13	23,9° C	Plumula 7 mm lang
	4. 9h 5' a. m.	55,64	2,40	0,16	24,2° C	
III	6. 10h 25' a. m.	61,38	1,15	0,16	22,5° C	Plumula 71 mm lang
	7. 8h 25' a. m.	57,23	3,00	0,20	24,2° C	
IV	8. 9h 50' a. m.	57,90	1,37	0,19	24,0° C	Plumula 111 mm lang
	9. 9h a. m.	53,31	1,32	0,17	24,2° C	
	4h 45' p. m.	51,99				

BORODIN [1]) gelangte zu ähnlichen Resultaten für Lepidium. Bei 19—20° trat das Maximum der Atmung am Ende des dritten Versuchstages ein und betrug bei 1,8 g Samen stündlich 0,0008 g ausgeschiedenes CO_2; bei 24° C war das Maximum am Anfange des dritten Tages eingetreten mit einer stündlichen CO_2-Produktion von 0,0009 g.

RISCHAWI [2]) machte auf einige spezifische Differenzen in der Gestalt der Atmungskurve bei verschiedenen Pflanzen aufmerksam. Für Weizen konnten die Befunde von MAYER bestätigt werden, während sich für Vicia Faba ergab, daß sich die Atmungsintensität von Anfang an ziemlich auf derselben Höhe während der ersten vier Wochen der Vegetation hält. Der hierbei verwendete Atmungsapparat war dem PETTENKOFERschen Apparate ähnlich.

Daß die Inhaltsstoffe der keimenden Samen wesentlichen Einfluß auf den Gang der Atmung nehmen, erfuhr schon SAUSSURE [3]), dem wir den Nachweis verdanken, daß Reservefett enthaltende Samen viel mehr Sauerstoff aufnehmen, als sie Kohlensäure produzieren. Eingehend befaßten sich mit dieser Frage in neuester Zeit zunächst DETMER [4]), sowie GODLEWSKI [5]), aus deren Arbeiten überdies hervorgeht, daß später, wenn die auf Kosten des Fettes entstandenen Kohlenhydrate zur Veratmung gelangen, die Differenz O—CO_2 immer kleiner wird. Stärkereiche Samen nehmen aber stets etwa so viel Sauerstoff auf, als sie CO_2 produzieren. Auch im Reifungsprozesse fettreicher Samen wird ein erheblich kleineres Sauerstoffvolumen verbraucht, als das ausgeschiedene CO_2-Volumen beträgt, weil beim Übergange aus dem kohlenhydratreichen Lebensstadium in das fettreiche Reifungsstadium reichlich sauerstoffarme Substanzen gebildet werden.

Diese Versuche über Keimungsgaswechsel sind jedoch nicht leicht in möglichst fehlerfreier kritischer Weise anzustellen. In den älteren Arbeiten ist der erhebliche Einfluß von Spaltpilzansiedelungen auf den keimenden Samen nicht beachtet worden, worauf auch manche hier nicht weiter berücksichtigte Angaben über Wasserstoff- und Stickstoffentbindung im Keimungsprozesse zurückzuführen sind. Außer der Ver-

1) BORODIN, Just bot. Jahresber., 1875, p. 880. — 2) L. RISCHAWI, Landw. Versuchstat., Bd. XIX, p. 321 (1876); Just bot. Jahresber., 1877, p. 721. — 3) SAUSSURE, Biblioth. univers. Génève (1842), Tome XL, p. 368. — 4) W. DETMER, Keimung ölhalt. Samen (1875). — 5) GODLEWSKI. Jahrb. wiss. Bot., Bd. XIII, Heft 3 (1882).

meidung von Bakterieninfektion ist auch der Retention und Absorption von Gasen durch das Keimlingsmaterial Rechnung zu tragen; besonders Kohlensäure wird von den Geweben in erheblicher Menge zurückgehalten[1]. Auch durch Evakuation gelingt es nicht immer, den absorbierten Gasanteil vollständig zu gewinnen. Es ist ferner der Komplex dieser schwer hinreichend eliminierbaren Ursachen von Ungenauigkeiten der Resultate überdies noch mit der Temperatur veränderlich[2]. Bisher ist es noch kaum gelungen, alle diese Fehlerquellen an sorgfältig ausgewähltem Material hinreichend aufzuklären und praktisch auf ein Minimum zu reduzieren. Ein methodischer Fortschritt scheint aber in neuester Zeit in den Studien von POLOWCZOW[3] zu liegen, besonders hinsichtlich des Arbeitens unter Ausschluß von Bakterien und der Bestimmung kleiner Gasmengen in relativ kurzer Zeit.

Die Atmung von Allium Cepa während der Entwicklung der Laubtriebe aus der Zwiebel wurde durch SAINT-ANDRÉ[4] näher verfolgt.

Die Atmungskurven für Zweige von verschiedenen Holzgewächsen hat BORODIN[5] in zahlreichen Versuchen zu ermitteln getrachtet.

Für Blätter versuchten BONNIER und MANGIN[6] während deren Vegetationsdauer den Atmungsgaswechsel zu kontrollieren. Das Verhältnis $\frac{CO_2}{O_2}$ war bei Hedera, Evonymus, Sarothamnus nicht konstant, sondern erreichte sein Maximum = 1 im Sommer, sein Minimum im Winter.

Für Bakterien ergaben die Untersuchungen von HESSE[7], daß zur Zeit des lebhaftesten Wachstums der Kulturen weit mehr Sauerstoff aufgenommen wird, als in der ausgeschiedenen CO_2 Sauerstoff enthalten ist. Der Gasaustausch ist um so reichlicher, je energischer das Wachstum der Kulturen vor sich geht. Die Verhältnisse der Sauerstoffbindung liegen hier kompliziert und sind bisher noch nicht hinreichend aufgehellt.

Ein weiteres Mittel, die Atmung von Pflanzen im Versuche zu kontrollieren, besitzen wir in der Elementaranalyse und in der Aufstellung der Bilanz für Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, wobei man natürlich die Gaszufuhr und Gasabgabe nach außen hin messend festzustellen hat. Über solche Versuche berichtete wohl zuerst BOUSSINGAULT[8], welcher mit Klee-, Weizen- und Erbsensamen experimentierte. Für Trifolium pratense erhielt er folgende Zahlen:

	In Proz. der Trockensubstanz			
	C	H	N	O
Kleesamen ungekeimt	50,8	6,0	7,2	36,0
„ gekeimt	51,5	6,3	8,0	34,2

	In absoluten Mengen in Gramm			
	C	H	O	N
Kleesamen ungekeimt	1,222	0,144	0,866	0,173
„ gekeimt	1,154	0,141	0,767	0,179
Differenz	—0,068	—0,003	—0,099	+0,006

1) Vgl. DÉHÉRAIN u. MAQUENNE, Compt. rend., Tome CI, p. 887, 1020 (1885). — 2) Vgl. MOISSAN, Ann. sc. nat. (6), Tome VII, p. 322 (1878). — 3) W. POLOWCZOW, Mémoir. Acad. Imp. Pétersbourg (8), Tome XII, p. 1 (1902). — 4) E. SAINT-ANDRÉ, Ann. agron., Tome III, p. 306 (1877). — 5) BORODIN, Just bot. Jahresber., 1878, p. 620. — 6) BONNIER u. MANGIN, Compt. rend., Tome C, p. 1092 (1885). — 7) S. Anm. 1, p. 389. — 8) BOUSSINGAULT, Ann. sc. nat. (2), Tome X, p. 257 (1838).

Die größte Verminderung zeigte somit der absolute Gehalt an Sauerstoff.

Späterhin lieferte FLEURY[1]) weitere Belege in dieser Richtung für Ölsamen; hier konnte gezeigt werden, wie der Sauerstoffgehalt während der Keimung des Samens relativ und absolut vermehrt wird.

Sodann bediente sich SACHSSE[2]) in seinen Untersuchungen über die Keimung der Erbse elementaranalytischer Methoden. Seinen Angaben sind die folgenden als Mittelzahlen entnommen:

	In Proz. der Trockensubstanz				
	C	H	N	O	Asche
Ungekeimte Erbsen	46,28	6,34	3,82	40,52	3,05
Keimlinge I. Per.	46,25	6,38	4,00	40,18	3,19
„ II. Per.	46,41	6,28	4,10	39,89	3,32

Bis zum Ende der ersten Keimungsperiode waren 96,58 Proz. der ursprünglichen Trockensubstanz verblieben. Verloren waren 1,61 g C, 0,18 g H und 1,71 g O. Am Ende der zweiten Keimungsperiode waren noch 92,54 Proz. der ursprünglichen Trockensubstanz da; verloren waren 3,34 g C, 0,53 g H, 3,60 g O. Am Ende der ersten Keimungsperiode waren 4,34 g Stärke, am Ende der zweiten Periode 4,67 g Stärke verbraucht. Gute elementaranalytische Untersuchungen über die Keimung von Cucurbita verdanken wir LASKOWSKY[3]). Daß bei der Atmung außer Kohlensäure Wasser als Verbrennungsprodukt entsteht, hatte bereits SAUSSURE für Pflanzen gezeigt. Den ersten Versuch, die gebildete Wassermenge quantitativ zu bestimmen, machten OUDEMANS und RAUWENHOFF[4]). LASKOWSKY stellte ebenfalls eine Reihe von Bestimmungen an, um die bei der Atmung von Cucurbitakeimlingen gebildete Wassermenge kennen zu lernen. Bei niederen Temperaturen kam etwas über 2 mg CO_2 auf 1 mg gebildetes Wasser, bei höheren Temperaturen war das Verhältnis schwankend. Auch OUDEMANS und RAUWENHOFF hatten eine im Verhältnis zur Kohlensäurebildung relativ kleine H_2O-Bildung gefunden.

Von älteren Untersuchungen seien noch die elementaranalytischen Bestimmungen von HELLRIEGEL[5]) an Raps, sowie die Studien von BOUSSINGAULT[6]) an Erbsen, Roggen, Mais und Bohnen genannt.

Schließlich seien als Zahlenbelege noch Angaben von DETMER[7]) über Mais und Hanf angeführt.

	In Proz. der Trockensubstanz				
	C	H	N	Asche	O
Ungekeimte Maiskörner	47,65	7,87	1,71	1,50	41,27
I. 8-tägige Keimlinge	47,35	7,05	1,78	1,83	41,99
II. 4-wöchentl. „	48,11	8,12	2,59	2,84	38,34
III. 5- „ „	48,13	8,07	3,15	3,47	37,18

Mit Berücksichtigung des Verlustes an Trockensubstanz stellten sich die Verluste in Gramm an

1) FLEURY, Ann. chim. phys. (4), Tome IV, p. 47 (1865). — 2) R. SACHSSE, Untersuch. über die Keimung von Pisum, 1872. — 3) N. LASKOWSKY, l. c., 1874, p. 232. — 4) OUDEMANS u. RAUWENHOFF, Linnaea, 1858—59, Tom. XIV, p. 213. — 5) HELLRIEGEL, Journ. prakt. Chem., Bd. LXIV, p. 102 (1855). — 6) BOUSSINGAULT, Agronomie. Tome IV, p. 245 (1868); Compt. rend., Tome LVIII, p. 881 (1864). — 7) W. DETMER, Physiol. Untersuch. über die Keimung, 1875.

	C	H	O
1-wöchentlichen Keimlingen	4,57	1,46	3,06
4- „ „	14,12	1,52	15,13
5- „ „	4,41	0,77	4,11

Hanffrüchte enthielten nach 7-tägiger Keimung 96,91 Proz. der ursprünglichen Trockensubstanz. Die Elementaranalyse ergab

	In Proz. der Trockensubstanz				
	C	H	N	O	Asche
bei ungekeimten Früchten	57,27	8,29	4,01	25,93	4,50
bei 7-tägigen Keimlingen	56,29	8,10	3,96	26,99	4,66

In ähnlicher Weise illustrieren die von WILSING[1]) gegebenen Zahlen den Stoffumsatz bei der Keimung.

	C	H	O	N
100 g Samentrockensubstanz	50,10	7,22	33,85	5,91
Nach 3 Tagen 93,64 Trockensubst.	47,76	6,66	30,36	5,94
„ 5 „ 91,32 „	45,58	6,17	30,72	5,93
„ 7 „ 88,83 „	43,69	6,01	30,27	5,94
„ 9 „ 85,48 „	41,42	5,73	29,56	5,85

Es ist schließlich, wie RODEWALD[2]) in einer Reihe verdienstvoller Arbeiten gezeigt hat, experimentell möglich, die im Atmungsprozesse der Pflanzen gelieferte Energie in Form von Wärmeabgabe und äußerer Arbeit, welche hier wesentlich in Wasserverdunstung geleistet ist, wiederzufinden. Die Wärmeproduktion bei der Atmung wird durch die folgenden Versuchsergebnisse RODEWALDS an Kohlrabi in ihrem Zusammenhang mit dem Gasaustausche dargestellt.

Versuch No.	Abgegeb. CO_2 in ccm	Aufgenomm. O_2 in ccm	Wärmeabgabe in Kalor.	$\frac{CO_2}{O_2}$	Für 1 ccm CO_2 Wärme abgegeben	Für 1 ccm O_2 Wärme abgegeben
I	6,175	5,842	30,3	1,057	4,91 Kal.	5,19 Kal.
II	4,883	4,354	19,7	1,121	4,03 „	4,53 „
III	4,625	4,507	19,6	1,026	4,24 „	4,35 „

Die Gesetze des Energieverbrauches und des Kraftumsatzes in der Atmung kennen zu lernen, und die gefundenen Resultate mit den übrigen bezüglich des Atmungsgaswechsels und der elementaren Zusammensetzung eruierten Tatsachen zu konfrontieren, ist übrigens noch eine wichtige Aufgabe der Zukunft, da die Untersuchungen RODEWALDS in neuerer Zeit leider von keiner Seite mit passendem Pflanzenmaterial wieder aufgenommen worden sind.

§ 6.

Einfluß äußerer Faktoren auf den Gang der Atmung.

I. Partiärdruck des Sauerstoffes. Schon SAUSSURE, dem eine Reihe von älteren, noch ungenauen Angaben voranging, teilt zahlreiche sorgfältige Beobachtungen mit, wie Vegetation, Keimung und Atmung im luftverdünnten Raume verlaufen, und ob ein Aufenthalt in reinem Sauerstoffgas Einfluß auf die Lebensvorgänge nimmt. Die Betrachtungen über den Einfluß verschiedener Sauerstoffpartiärpressungen

1) H. WILSING, Journ. f. Landw., Bd. XXXII, p. 523 (1884). — 2) RODEWALD, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XVIII, p. 263 (1887); Bd. XIX, p. 221 (1888); Bd. XX, p. 261 (1889).

auf die Atmung führen uns zu der Frage, ob es nicht Organismen gibt, welche nicht wie die höheren Tiere und Pflanzen auf den Normaldruck des Sauerstoffes in der Atmosphäre abgestimmt sind, sondern auf niedrigeren Teildruck des Sauerstoffes, und inwiefern die Weite der eben noch erträglichen Druckschwankungen für alle Pflanzen dieselbe ist oder nicht.

In der Tat sind weitgehende Differenzen in dieser Richtung vorhanden. Die höheren Pflanzen vermögen ihre Atmungstätigkeit anscheinend noch normal bei viel höherem und viel niedrigerem Sauerstoffpartialdruck auszuüben, als ihnen in der Atmosphäre geboten wird. Andererseits gibt es Bakterien, welche ihr Leben nur innerhalb sehr enger Grenzen der Sauerstoffspannung fristen können; denn wir haben die obligat anaëroben Bakterienformen mit BEIJERINCK, CHUDJAKOW und anderen Forschern als Wesen aufzufassen, welche nur sehr geringe Sauerstoffspannung vertragen, und für welche eine höhere Sauerstoffkonzentration in ähnlicher Weise schädlich wirkt, wie eine höhere Zuckerkonzentration für die Nitritmikroben (vergl. p. 123); solche Organismen sind selbstredend an andere Energiequellen angepaßt, als die höheren Pflanzen, und es wird noch darzulegen sein, wie wichtig und vielseitig die Rolle des Zuckers für die Anaëroben ist. Die größte Elastizität in ihrem Verhältnis zum Sauerstoff besitzen die fakultativ anaëroben Gewächse, welche sich sowohl dem Modus des sauerstoffliebenden Lebens, als der Lebensweise der Obligatanaëroben anpassen können. Wir dürfen natürlich nicht aus der Fortdauer einer Lebensfunktion, wie Plasmaströmung, Geißelbewegung, Wachstum oder Reizbewegungen bei abnorm niederer Sauerstoffspannung bei Aëroben auf eine Fortdauer der Energiebeschaffung auf Kosten des freien Sauerstoffes allein schließen, da andere Energiequellen, wie Alkoholgärung, Nitritspaltung eventuell beim Übergang zum anaëroben Stoffwechsel nach und nach an Bedeutung gewinnen können. Dies haben wir uns bezüglich des Wachstums höherer Pflanzen im luftverdünnten Raume [WIELER, CORRENS, NABOKICH[1])] oder der Fortdauer der Plasmaströmung bei Nitella trotz Sauerstoffentziehung [KÜHNE[2])] vor Augen zu halten.

Höhere Pflanzen sind gegen die Herabsetzung der Sauerstoffpartiärpressung in ihrer Sauerstoffatmung, wie schon SAUSSURE[3]) fand, so unempfindlich, daß die Atmung ungeschwächt fortdauert, wenn man die O-Pression auf die Hälfte der Norm herabsetzt. Nach P. BERT[4]) ist die Luftdruckgrenze für die ungestörte Keimung der Kresse bei 120 mm, bei Gerste 60 mm. Daß allein die Tension des Sauerstoffes hierbei maßgebend ist, ersah BERT daraus, daß der niedere Druck in sauerstoffreicherer Luft die Keimung etwa bei derselben Grenze sistiert. Unzureichende Versuche hierüber finden sich übrigens schon bei

1) A. WIELER, Untersuch. a. d. bot. Inst. Tübingen, Bd. I, p. 189 (1883); Ber. bot. Ges., Bd. XVIII, p. 366 (1901); CORRENS, Flora 1892, p. 87; NABOKICH, Beihefte bot. Centr., Bd. XIII, p. 272 (1903). — 2) KÜHNE, Zeitschr. Biol., Bd. XXXV, p. 43 (1897). In dieser Arbeit wurden manche Widersprüche in älteren Arbeiten über den Gegenstand: CORTI, Osservazioni micr., Lucca 1774; KÜHNE, Untersuch. über das Protoplasma, 1864; DUTROCHET, Ann. sc. nat. (2), Tome IX, p. 31 (1838); HOFMEISTER, Pflanzenzelle, p. 49 (1867) aufgeklärt. — 3) SAUSSURE, Mém. soc. phys. Génève (1833). Tome VI, p. 552. — 4) P. BERT, Compt. rend., Tome LXXVI, p. 1493 (1873); Tome LXXVII, p. 531 (1873); Tome LXXX, p. 1579 (1875); Ann. chim. phys. (5), Tome VII, p. 145 (1876); La pression barométrique (1878), p. 845.

DÖBEREINER[1]). BERT experimentierte auch mit Mimosa und mit Algen. Versuche von WILSON[2]) ergaben, daß Helianthuskeimlinge noch in einer Atmosphäre, die aus $^1/_5$ Luft und $^4/_5$ Wasserstoff besteht, ungestört fortatmen. Der Succurs der intramolekularen Atmung setzt erst bei einem Gemisch $^{19}/_{20}\,H_2 + {}^1/_{20}$ Luft ein. Nach JOHANNSEN[3]) braucht nicht einmal bei 1 Proz. Sauerstoffgehalt in verdünnter Luft die Atmung alteriert zu sein. STICH[4]) hat geprüft, wie sich die Relation $CO_2 : O_2$ bei vermindertem Sauerstoffpartiärdruck stellt. Früher hatte GODLEWSKI[5]) angenommen, daß dieses Verhältnis, indem Sauerstoffkonsum und CO_2-Produktion sich gleichmäßig vermindern, ziemlich ungeändert bleibt. Es besteht nach STICH in der Tat eine weitgehende Unabhängigkeit der absoluten Mengen von konsumiertem CO_2 und abgegebener CO_2, sowie der Relation $\frac{CO_2}{O_2}$ von der Sauerstoffpartiärpressung; die Abnahme der CO_2-Produktion setzte bei den verschiedenen untersuchten Objekten bei ungleicher Grenze ein. Bei Anemone japonica (Blüten), Prunus domestica (Früchte), den Keimlingen von Helianthus, Triticum, Vicia war noch bei 2 Proz. Sauerstoffgehalt die ausgeatmete Menge CO_2 normal, bei anderen Objekten aber schon merklich geringer. Ändert sich der Sauerstoffgehalt der Luft plötzlich und stark, so können beträchtliche Änderungen der Relation $CO_2 : O_2$ eintreten. Auch die Arbeiten von BONNIER[6]) und von MANGIN[7]) bestätigten die weitgehende Unabhängigkeit der Sauerstoffatmung höherer Pflanzen von vermindertem Sauerstoffpartiärdrucke.

In der Natur kann auf der Erdoberfläche, selbst in den höchsten Regionen des Pflanzenwuchses, der Sauerstoffgehalt nur relativ unbedeutend, auf 5—8 Proz. herabsinken. In der Tiefsee setzt ebenfalls nicht der Mangel an Sauerstoff, sondern der Mangel an Licht dem Pflanzenleben eine Tiefengrenze.

Das Aufsuchen von Wasserregionen mit bestimmter Sauerstoffspannung wird sehr hübsch bei Bakterien durch die „Atmungsfiguren" der beweglichen Formen demonstriert [BEIJERINCK[8])]. Sehr hohe Empfindlichkeit gegen minimale Sauerstoffspannungen und relativ nahe am normalen Sauerstoffdruck gelegenes Optimum zeigen jene Bakterien der Proteusgruppe, welche man nach ENGELMANNS[9]) Vorgange zum Nachweise der vom Chlorophyllapparate von Algen ausgeschiedenen Sauerstoffspuren benutzen kann; es gelingt so nach ENGELMANN sogar noch 1 Hundertbillionstel Milligramm Sauerstoff nachzuweisen. Auch an den Aërotropismus von Keimwurzeln [MOLISCH[10])] ist zu erinnern als einer Erscheinung, die uns demonstriert, wie durch Sauerstoffkonzentrationen, die noch lange zum Unterhalt der normalen Atmung dienen könnten, bereits Reizreaktionen ausgelöst werden, welche zum Genusse optimaler Sauerstoffspannung führen.

Fakultative Anaërobe, welche ohne Sauerstoffatmung sehr wohl zu leben verstehen, sind aber immerhin imstande, sehr kleine Mengen ge-

1) DÖBEREINER, Gilberts Ann., Bd. LXXII, p. 212 (1822). — 2) WILSON, Tübing. Untersuch., Bd. I, p. 655 (1885) mitgeteilt v. PFEFFER. — 3) W. JOHANNSEN, ibid., Bd. I, p. 716 (1885). — 4) C. STICH, Flora 1891, p. 1. — 5) GODLEWSKI, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XIII, p. 491 (1882). — 6) BONNIER u. MANGIN, Ann. sc. nat. (6), Tome XVII, p. 265; Tome XVIII, p. 359; Tome XIX, p. 246 (1884). — 7) MANGIN, Compt. rend., Tome CXXII, p. 747 (1896). — 8) BEIJERINCK, Centr. Bakt., Bd. XIV, p. 827 (1893). — 9) ENGELMANN, Bot. Ztg., 1881, p. 441; 1882, p. 325. — 10) MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. XC (I), p. 194 (1884). Doch ist die Deutung dieser Erscheinungen noch nicht ganz sicher.

botenen Sauerstoffes auszunutzen und der Umgebung zu entziehen, wie hinsichtlich der Hefe von SCHÜTZENBERGER[1]) gezeigt wurde. Wie die von KÜHNE außer Zweifel gerückte hochgradige Resistenz der Nitellazellen gegen Sauerstoffentziehung vermuten läßt, dürften auch im Bereiche der Algen und höheren Pflanzen ähnliche Fälle fakultativer Anaërobie bei näherem Nachsuchen noch gefunden werden, worauf vielleicht auch die durch SAUSSURE, GARREAU, FREYBERG konstatierte geringere Atmungstätigkeit von Sumpfpflanzen hindeutet. Die im Schlamm vegetierenden Rhizome und tief submers lebenden Blätter dürften in stehenden Gewässern nicht immer reichlichen Sauerstoffzutritt genießen.

Bei Erhöhung der Sauerstoffpartiärpressung ist stets, wie BERT betont hat, die Konzentration des Sauerstoffes ausschlaggebend, und wenn in 1 Liter einer verdünnten sauerstoffreichen Luft ebensoviel Sauerstoff geboten ist, wie in 1 Liter komprimierter, sauerstoffarmer Luft, so ist der physiologische Effekt beider Luftarten gleich.

Schon SCHEELE fand, daß Erbsen in reinem Sauerstoffgas zu keimen vermögen. Dieser Versuch wurde von vielen Forschern des 18. Jahrhunderts: PRIESTLEY und GIRTANNER[2]), SENEBIER, HUMBOLDT, ROLLO, HUBER und SENEBIER, später auch durch DÖBEREINER[3]) mit dem gleichen Erfolge wiederholt; die öfters von diesen Autoren angegebene Wachstumshemmung in späteren Keimungsstadien war vielleicht durch Chlorspuren im Sauerstoffgas bedingt. Auch SAUSSURE berichtet über den gleichen Versuch.

P. BERT verglich in seinen grundlegenden Untersuchungen den Verlauf der Keimung bei höherem Luftdrucke und in sauerstoffreicher verdünnter Luft. Die Keimlinge zeigten bei 4—5 Atmosphären noch keine auffallenden Erscheinungen; bei noch höherem Drucke trat jedoch Blaß- und Schmächtigwerden der Triebe ein, bei 10 Atmosphären war nur schwache Wurzelbildung bei Gerste vorhanden. Mimosa ging rasch zugrunde in gewöhnlicher Luft unter 6 Atmosphären Druck oder sauer stoffreicher Luft bei 2 Atmosphären.

Reiner Sauerstoff schließt sich in seinen Wirkungen daran an, wie die Untersuchungen von BOEHM[4]), WIELER, BORODIN[5]) und anderer lehrten.

Bakterien sind gegen Druckerhöhungen des umgebenden Sauerstoffes, wie schon BERT[6]) fand, oft weitgehend unempfindlich; sogar bei 3000 kg Druck auf 1 qcm sah ROGER[7]) noch nicht alle Bakterien absterben.

---

1) SCHÜTZENBERGER, Ber. chem. Ges., Bd. VI, p. 1477 (1873). — 2) PRIESTLEY u. GIRTANNER, zit. in HUMBOLDT, Aphorismen, p. 68; ROLLO, Ann. chim., Tome XXV (1798); SENEBIER, Recherch. sur l'infl. de la lumière solaire; HUMBOLDT, l. c.; HUBER u. SENEBIER, Mém. sur l'infl. de l'air et de diverses subst. gaz. sur la germination. Génève, 1801, p. 18. — 3) DÖBEREINER, Gilb. Annal., Bd. LXXII, p. 212 (1822). — 4) J. BOEHM, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXVIII (I), (1873). Dann DÉHÉRAIN u. LANDRIN, Ann. sc. nat., Tome XIX, p. 358 (1874); Compt. rend., Tome LXXVIII, p. 1488 (1874). — 5) BORODIN. Bot. Ztg., 1881, p. 127. Ferner WIELER, l. c.; JACCARD, Compt. rend., Tome CXVI, p. 830 (1893); JENTYS, Untersuch. bot. Inst. Tübingen, Bd. II, p. 419 (1888); BOEHM, Bot. Centr., Bd. L, p. 201 (1892); A. PÜTTER, Zeitschr. allg. Physiol., Bd. III, p. 363 (1903). — 6) P. BERT, Compt. rend., Tome LXXXIV, p. 1130 (1877). — 7) H. ROGER, Compt. rend., Tome CXIX, p. 963 (1894). Vgl. auch CHLOPIN u. TAMMANN, Zeitschr. Hyg., Bd. XLV, No. 1 (1904). Nach WOSNESSENSKI, Compt r., Bd. XCVIII, p. 314 (1884) verträgt Bacillus anthracis bis 13 Atmosphären Druck. Über Keimung von Penicillium, und deren weitgehende Unabhängigkeit vom O-Druck: LESAGE, Ann. sc. nat. (8), Tome I, p. 309 (1895). Die wichtigen Untersuchungen von TH. PORODKO [Jahrb. wiss. Bot., Bd. XLI, p. 1 (1904)] konnte ich nicht mehr verarbeiten.

Auch auf das relative Verhältnis der Sauerstoffaufnahme und CO_2-Abgabe hat die Erhöhung der Sauerstoffpartiärpressung keinen namhaften, allgemein konstatierten Einfluß. DÉHÉRAIN und MOISSAN [1]) fanden bei Tabakblättern in reinem Sauerstoffgas die CO_2-Bildung teils vermehrt, teils normal; die Nadeln von Pinus Pinaster zeigten verminderte CO_2-Produktion unter den gleichen Bedingungen. BOEHM [2]), sowie RISCHAWI [3]) gaben keine auffälligen Unterschiede zwischen dem Gaswechsel in reinem Sauerstoff und dem Gaswechsel in gewöhnlicher Luft an. GODLEWSKI [4]) und BORODIN [5]) sahen bei den ersten Keimungsstadien von Pisum, sowie bei jungen Amelanchiersprossen intensivere Atmung in reinem Sauerstoff. Diese Angaben werden durch die von JOHANNSEN festgestellte Tatsache verständlicher, daß in der Tat bei verschiedenen Keimpflanzen im Anfange der Wirkung eine Vermehrung der Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureabgabe eintritt, sodann aber ein allmähliches Absinken des Gaswechsels bis zum Tode. Einschlägige Mitteilungen gaben auch noch DÉHÉRAIN und MAQUENNE [6]), LUKJANOW [7]), in neuester Zeit GERBER [8]); dem letztgenannten Autor zufolge kann die Relation $CO_2 : O_2$ durch Vermehrung der Sauerstofftension bei Früchten stark herabgesetzt werden.

II. Temperatureinflüsse. Daß der Sauerstoffkonsum und die CO_2-Abgabe bei höheren Temperaturen höhere Werte zeigen, als bei niederen Temperaturen, war schon SAUSSURE und dessen Vorgängern wohlbekannt. Die genauere Feststellung dieses Abhängigkeitsverhältnisses fällt aber erst in die neuere Zeit, und man kann nicht sagen, daß alles auf diesem Gebiete spruchreif geworden ist.

Jedenfalls beginnt aber die Sauerstoffatmung schon bei sehr niederen Temperaturen in meßbarem Grade. KREUSLER [9]) beobachtete bei Sprossen von Rubus, Ricinus, Phaseolus, Prunus Laurocerasus noch unterhalb — 2° C Kohlensäureproduktion, und wahrscheinlich endet die Sauerstoffatmung bei solchen Objekten erst mit dem Gefrieren. Über Atmungstätigkeit um Temperaturen um Null herum berichten auch CLAUSEN, ASKENASY, MAYER, RISCHAWI, PEDERSEN und DETMER [10]) von verschiedenen Untersuchungsobjekten. DETMER stellte fest, daß folgende CO_2-Mengen in Milligramm im Dunklen stündlich produziert werden bei

	— 2°	0°	+ 5° C
Lupinus luteus, Keimling	5,78	7,27	13,86 mg
Triticum, Keimling	7,96	10,14	18,78 „

Tropische Pflanzen, die bisher noch nicht hinsichtlich der unteren Temperaturgrenze ihrer Atmung geprüft wurden, dürften möglicherweise eine höher gelegene Atmungsgrenze besitzen.

AD. MAYER versuchte zuerst eine Kurve der Abhängigkeit der Atmungsintensität von der Temperatur zu konstruieren. Seitdem ist vielfach festgestellt worden, daß die Atmungsgröße mit zunehmender

1) DÉHÉRAIN u. MOISSAN, Ann. sc. nat. (5), Tome XIX, p. 333 (1874). — 2) J. BOEHM, l. c., 1873. — 3) RISCHAWI, Landw. Versuchst., Bd. XIX, p. 321 (1876). — 4) GODLEWSKI, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XIII (1882), p. 31. — 5) BORODIN, Bot. Ztg., 1881, p. 127; Sitz.-Ber. Naturforsch.-Ges. Petersburg, 19. April 1879. — 6) DÉHÉRAIN u. MAQUENNE, Ann. agron., Tome XII (1886). — 7) S. LUKJANOW, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VIII, p. 315 (1884). — 8) GERBER, Compt. rend. soc. biol., Tome LV, p. 267 (1903). — 9) U. KREUSLER, Landw. Jahrb., Bd. XVII, p. 161 (1888). — 10) H. CLAUSEN, Landw. Jahrb., Bd. XIX, p. 894 (1890); ASKENASY, zit. von A. MAYER, Landw. Versuchst., Bd. XVIII, p. 277 (1875); MAYER, ibid., Bd. XIX, p. 340 (1876); RISCHAWI, ibid., p. 321; R. PEDERSEN, Resumé compt. rend. Laborat. Carlsberg, 1878, p. 26; W. DETMER, Ber. bot. Ges., Bd. X, p. 537 (1892).

Temperatur bis zur letalen Temperatur stetig ansteigt. Die Versuche von WOLKOFF und MAYER[1]) zeigten überdies, daß bei einer Rückkehr von einer höheren zu einer niederen Temperatur (von Effekten plötzlicher Temperaturschwankungen abgesehen) sich die bestimmte Atmungsintensität ebenfalls wieder einzustellen pflegt. WOLKOFF und MAYER meinten, zwischen 0° und +35° C eine Proportionalität zwischen Atmungsgröße und Temperatur annehmen zu dürfen. In der Tat stimmen A. MAYER, RISCHAWI, ferner BORODIN[2]) darin überein, daß das Ansteigen der Atmungskurve ziemlich geradlinig erfolgt. Doch hat DÉHÉRAIN[3]) für die Atmung von Laubblättern eine sehr steile, gegen die Abscissenachse konvexe Kurve gefunden, und auch die von PEDERSEN für die Gerstenkeimung ermittelte Kurve zeigte eine Konvexität gegen die Abscissenachse. Es ist demnach nicht anzunehmen, daß die Proportionalität in allen Fällen vorhanden ist. Auch die Frage, ob ein „Optimum" für die Temperatur in ihrer Wirkung auf die Atmung besteht, ist nicht leicht endgültig zu entscheiden. Diejenigen Forscher, welche ein solches angeben, wie DETMER, CLAUSEN, ZIEGENBEIN[4]), betrachten als „Temperaturoptimum" der Atmung Temperaturen von 40° und darüber, also jedenfalls bereits der oberen Grenze der Lebensfunktionen sehr nahe gerückte Temperaturen. Da viele Pflanzen schon bei solchen Temperaturen auffällige Störungen zeigen, so mag es als zweifelhaft gelten, ob man allgemein von Atmungstemperaturoptimum sprechen darf. Jedenfalls ist die Atmung einer derjenigen wenigen vitalen Prozesse, welche ähnlich wie chemische Reaktionen ansehnliche Temperaturintervalle hindurch ansteigend verharren. Es wäre noch eine dankbare Aufgabe, zu untersuchen, ob die Sauerstoffatmung ebenso wie Enzymwirkungen durch Superposition anderer Vorgänge, welche den entgegengesetzten Effekt wie die Temperatur äußern, ihren schließlichen Abfall erleidet; gerade bei der Sauerstoffatmung würden sich hierbei günstige Vorbedingungen zur Untersuchung ergeben.

Schließlich ist es zu wenig bekannt, inwiefern Reizwirkungen auf die Atmung durch Temperaturschwankungen entfaltet werden können. ZALENSKI[5]) zeigte, daß kurz dauerndes Erwärmen von keimenden Lupinensamen und Gladioluszwiebeln die Atmungsenergie beträchtlich steigert. Die Angelegenheit harrt noch weiterer Untersuchung.

Die Relation $CO_2 : O_2$ kann sich natürlich mit steigender Temperatur in verschiedener, kaum vorherzusehender Weise ändern, oder auch konstant bleiben. AUBERT[6]) fand, daß bei Succulenten das Verhältnis $\frac{CO_2}{O_2}$ sich mit zunehmender Temperatur immer mehr dem Werte 1 nähert, weil immer weniger Apfelsäure gebildet wird. Auch für die Hefe ergaben die Versuche von GRÉHAUT und QUINQUAUD[7]), wie schon erwähnt wurde, eine Veränderlichkeit des Quotienten mit der Temperatur. Hingegen fanden BONNIER und MANGIN[8]) für andere verschiedene Pilze keine Abänderung in der Relation $CO_2 : O_2$ bei steigender Tempe-

1) A. v. WOLKOFF u. A. MAYER, Landw. Jahrb., Bd. III, p. 481 (1874). — 2) BORODIN, Sur la respiration. Congrès bot. internat. Florence, 1874. — 3) DÉHÉRAIN, Compt. rend., Tome LXXVIII, p. 112. — 4) DETMER, Ber. bot. Ges., Bd. VIII, p. 226 (1890); CLAUSEN, l. c.; DETMER, Ber. bot. Ges., Bd. X, p. 535 (1892); ZIEGENBEIN, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXV, p. 592 (1893). BONNIER u. MANGIN, Ann. sc. nat., Tome XIX, sowie PFEFFER nehmen kein Atmungstemperaturoptimum an. — 5) W. ZALENSKI, Bot. Centr., Bd. XCV, p. 251 (1904). — 6) E. AUBERT, Rev. gén. Bot., Tome IV, No. 41 (1892). — 7) S. Anm. 4, p. 388. — 8) BONNIER u. MANGIN, Compt. rend., Tome XCVI, p. 1075 (1883).

ratur. Bei beblätterten Zweigen konnten dieselben Autoren[1]) entgegen anderen Angaben zwischen 0° und 30° ebenfalls keine Änderung in dem Verhältnisse der Volumina $\frac{CO_2}{O_2}$ konstatieren. Für Bakterien ist die Abhängigkeit des Atmungsgaswechsels von der Temperatur noch nicht recht bekannt, und es ist ungewiß, ob man aus der Tatsache, daß die meisten Formen nur bei höheren Temperaturen erhebliches Wachstum zeigen, Rückschlüsse auf den Charakter der Atmung bei verschiedenen Temperaturen ziehen darf. Doch gibt es, wie SCHILLINGER[2]) zeigte, genug Bakterienformen, die auch bei niederen Temperaturen wachsen, wenngleich sie höhere Temperaturen bevorzugen.

Der Betrag, auf den die Atmungsintensität bei höheren Temperaturen steigt, ist 20—40-fach so groß, wie die Atmungsgröße bei niederen Temperaturen. Abgeschnittene Sprosse von Rubus und Prunus Laurocerasus sah KREUSLER[3]) noch bei 50° C CO_2 produzieren, ebenso abgetrennte Ricinusblätter; auch für Elodea gaben SCHÜTZENBERGER und QUINQUAUD[4]) an, daß sie bei 45—50° nach vollständigem Sistieren der Chlorophylltätigkeit noch fortfährt, CO_2 abzugeben und O_2 zu konsumieren.

III. Belichtungseinflüsse. Nähere Überlegung läßt wohl Bedingungen ausdenken, unter denen die Atmung durch Licht gesteigert wird, andere, unter welchen Licht auf die Atmung schwächend wirkt, und wahrscheinliche Kombinationen erfinden, für welche die Belichtung keinen Einfluß auf die Atmung entfalten dürfte. Durch Lichtwirkung werden ja so viele Lebensfunktionen beeinflußt, daß es als unwahrscheinlich bezeichnet werden muß, daß nicht mindestens indirekte Wirkungen durch die Tätigkeiten der Stoffbildung und Nahrungsaufnahme auf die Sauerstoffatmung zustande kommen können. Leider ist dieser nicht leicht zu entwirrende Fragenkomplex noch nicht soweit in den vorhandenen Arbeiten geklärt, als daß man die widersprechenden Angaben der Literatur von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus betrachten könnte.

Gewiß ist, daß die Annahme PRINGSHEIMS[5]), wonach allgemein die Intensität der Atmung durch Belichtung gesteigert wird, durch das vorliegende Tatsachenmaterial in keiner Weise gestützt wird. Doch haben schon eine Reihe älterer Angaben: WOLKOFF und MAYER für etiolierte Keimlinge, CAHOURS für Blüten, BORODIN[6]) für beblätterte Sprosse, eine Beeinflussung der Atmung durch Licht (meist in der Richtung einer Steigerung) wahrscheinlich gemacht. Die grundlegenden Untersuchungen von BONNIER und MANGIN[7]) lehrten nun zuerst, daß die Resultate nicht immer gleich ausfallen, und daß sich für Pilze die Atmung durch Beleuchtung hemmen läßt. In der Folge fand auch ELFVING[8]), wenigstens

1) BONNIER u. MANGIN, Compt. rend., Tome XCVIII, p. 1064 (1884). Andere Angaben bei MOISSAN, Ann. sc. nat. (6), Tome VII (1879). — 2) SCHILLINGER, Hygien. Rundsch., 1898, p. 568. — 3) KREUSLER, Sitz.-Ber. niederrhein. Ges., 1890, p. 54. — 4) SCHÜTZENBERGER u. QUINQUAUD, Compt. rend., Tome LXXVII, p. 372 (1873). — 5) PRINGSHEIM, Monatsber. kgl. Akad. Berlin, Nov. 1879; Jahrb. wiss. Bot., Bd. XII, p. 288 (1881). — 6) BORODIN, Just bot. Jahresber., 1876, Bd. II, p. 920. Ferner PAUCHON, Compt. rend., Tome XCI, p. 692, 864 (1880); DRUDE, Biologie v. Monotropa, 1873, p. 57. — 7) BONNIER u. MANGIN, Compt. rend., Tome XCVI, p. 1075 (1883); Tome XCIX, p. 160 (1884); Tome CII, p. 123 (1886); Ann. sc. nat., Tome XVII, p. 210; Tome XVIII, p. 293; Tome XIX, p. 217; Bull. soc. bot., 1883, p. 235; 1884, p. 306; 1885 (175). — 8) ELFVING, Studien üb. d. Einwirk. d. Lichtes auf die Pilze, 1890, p. 33.

bei einer Briaraea, Hemmungseffekte durch Belichtung auf, die er als sekundären Einfluß auf die Atmung deutet; ebenso gab PURIEWITSCH [1]) an, daß die Atmungsintensität bei Pilzen durch Beleuchtung herabgesetzt werden konnte. Im Gegensatz hierzu finden wir bei SHORÁWSKY [2]) Befunde, welche einen stimulierenden Einfluß des Lichtes auf die Atmung der Pilze anzeigen, und KOLKWITZ [3]), der die Frage unter großer methodischer Vervollkommnung untersuchte, und dessen Arbeit einen entschiedenen Fortschritt bedeutet, sah ebenfalls bei verschiedenen niederen Pilzen einen 10—20 Minuten währenden Einfluß elektrischen Bogenlichtes die Atmungsintensität erhöhen. MAXIMOW [4]) hat aber mit Recht hervorgehoben, daß der in KOLKWITZ' Versuchen sich bald bemerkbar machende Nahrungsmangel (die Pilze wurden in wenig Nährlösung ohne Sorge für Ersatz kultiviert) die Resultate mehrdeutig machen mußte. Aber auch in der Arbeit MAXIMOWS ist der Einfluß der Ernährung, welcher sich bei den Versuchen in verschiedener Weise bemerkbar machen muß, noch nicht so weit klargestellt, als daß man bestimmte Ansichten über die Wechselwirkung zwischen Belichtung und Atmungstätigkeit derzeit schon äußern könnte. MAXIMOW gibt an, daß in gut genährten jungen Kulturen keine merkliche Wirkung des Lichtes auf die Atmung erfolgt, wohl aber in alten schwächer genährten Kulturen eine Stimulierung der Atmung durch grelles Licht stattfindet. Doch könnte im ersteren Fall eine Kompensationswirkung im Spiele sein. DETMER und AEREBOË [5]) sind der Ansicht, daß auch bei höheren Pflanzen eine Lichtwirkung auf die Atmungsintensität nicht zu konstatieren sei. Doch fordern sowohl die Befunde von BONNIER und MANGIN über Herabsetzung der Atmung durch Belichtung bei grünen Pflanzen, als auch die hiermit anscheinend nicht übereinstimmende Feststellung von A. MAYER bezüglich der geringeren Atmungstätigkeit bei Schattenpflanzen zur Vorsicht auf; die Sache ist noch lange nicht in dem Stadium, in welchem die vorhandenen Untersuchungen hinreichen würden, um sich eine begründete Meinung vom Sachverhalte zu bilden.

IV. Einfluß von traumatischen Reizen. Daß bei verwundeten Pflanzenteilen eine ansehnliche Steigerung des Sauerstoffkonsums, sowie der Kohlensäureproduktion zu beobachten ist, ist eine Tatsache, welche zuerst BOEHM [6]) an zerschnittenen Kartoffeln feststellte. Die Reaktion wächst etwa 36 Stunden an und klingt sodann ziemlich rasch aus. Preßt man die Schnittflächen oder Teilstücke wieder aneinander an, so tritt das Respirationsmaximum erst am 6.—7. Tage ein. Daß diese Atmungssteigerung nach Verletzungen eine ganz generelle Erscheinung ist, haben später die Untersuchungen von STICH [7]) ergeben. Nach STICHS Zahlen ist die Ausscheidung von CO_2 2 Stunden nach der Verletzung mitunter $3^1/_2$mal so groß wie vor der Verletzung; die Reaktion fällt aber bei den einzelnen Objekten verschieden stark aus. STICH fand bei einer Reihe von Objekten nachstehende Werte in mg CO_2.

---

1) PURIEWITSCH, Bot. Centr., Bd. XLVII, p. 130 (1891). — 2) SHORAWSKY, zit. bei MAXIMOW, Anm. 4. — 3) KOLKWITZ, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXIII, p. 128 (1899). — 4) N. A. MAXIMOW, Centr. Bakter. (II), Bd. IX, p. 193 (1902). — 5) DETMER, Jenaische Gesellsch. Med.-Naturwiss., 1881; Ber. bot. Ges., Bd. XI, p. 139 (1893); F. AEREBOË, Wollnys Forsch., Bd. XVI, p. 450 (1893). — 6) J. BOEHM, Bot. Ztg., 1887, p. 671; Bot. Centr., Bd. L, p. 200 (1892). — 7) C. STICH, Flora 1891, p. 15.

	Zea-Keiml.	Brassica Napus-Keimlinge	Helianthus-Keimlinge	Faba-Keiml.	Phaseolus-Keimlinge	Ilex-Blätter	Datura-Früchte	Pastinaca-Wurzel	Acorus-Rhizom	Polygonaum-Rhizom	Kartoffel	Kartoffel
Unverletzt	15,5	25,8	21,2	17,1	18,3	5,3	16,0	16,3	14,2	18,9	3,5	6,0
Verletzt	17,0	30,6	22,6	24,9	24,2	9,3	20,0	18,4	23,2	20,3	15,9	15,8

Die Dauer des Anstieges der Atmung war verschieden lang; der Respirationsquotient wurde nach Verletzungen bedeutend kleiner gefunden als normal, wie sich aus folgenden Werten für $CO_2 : O_2$ ergibt.

	Kartoffel I	Kartoffel II	Kartoffel III	Tulpenzwiebel
Unverletzt	0,79	0,77	0,71	0,92
Verletzt	0,53	0,19	0,39	0,70

Die Sache wurde späterhin nochmals durch PFEFFER und RICHARDS[1]) aufgenommen, denen es außerdem gelang, die erhöhte Wärmeproduktion nach Verletzungen nachzuweisen. Es sei auch an die von KOLKWITZ festgestellte Steigerung der Atmung an grob geschroteten Gerstenkörnern erinnert, ferner auf Angaben von ZALESKI[2]) und hinsichtlich Aspergillus auf die Untersuchungen von KOSINSKI[3]) hingewiesen. DOROFÉJEW[4]) untersuchte die Wirkung dieser Verletzungen auf die Atmung bei Blättern, woselbst die Intensitätssteigerung besonders bei nicht reichlichem Kohlenhydratgehalte ausgeprägt sein soll. Sofort nach der Verletzung ist bei Knollen eine bedeutende Steigerung des Respirationsquotienten zu beobachten, welche aber, wie RICHARDS und MAXIMOW[5]) gezeigt haben, dadurch zu erklären ist, daß mit der Vergrößerung der freien Oberfläche eine bedeutende Menge der in den Geweben der Knollen angesammelten Kohlensäure zur Abscheidung kommt.

V. Einfluß des Wassergehaltes. Für normal vegetierende Pflanzen ist das Maximum der Atmung im Zustande ungestörter Turgeszenz vorhanden. Erfahrungen über den Einfluß des Wassergehaltes auf die Atmung von Blättern und anderer Organe sind in den wiederholt zitierten Untersuchungen von BONNIER und MANGIN mitgeteilt. Lufttrockene Organe, wenn sie überhaupt den lufttrockenen Zustand ohne Schaden überdauern, atmen nur sehr wenig, wie die Erfahrungen an ruhenden Samen, Moosen und Flechten beweisen. Literatur hierzu findet sich in § 3 angeführt. Wie sehr Befeuchtung bei ruhenden Samen die Atmung steigert, geht aus den ebenfalls schon zitierten Angaben von KOLKWITZ hervor, welcher fand, daß lufttrockene Gerste pro Kilogramm bei 10 bis 11 Proz. Feuchtigkeitsgehalt in 24 Stunden nur 0,33 bis 1,50 mg CO_2 produzierte, während von 15—16 Proz. Feuchtigkeitsgehalt an die Atmung so rasch anstieg, daß sie bei 33 Proz. Wassergehalt schon 2000 mg CO_2 lieferte.

VI. Einfluß von Narkose. Daß Ätherdämpfe und Chloroformdämpfe die Atmung steigern, entdeckte zuerst ELFVING[6]), und auch dessen Schüler LAURÉN[7]) berichtete über diese Erscheinung. Wie die

1) H. M. RICHARDS, Annals of Bot., Vol. X, p. 531 (1896); Vol. XI, p. 29 (1897); PFEFFER, Ber. math.-phys. Kl. kgl. sächs. Ges. Wiss. Leipzig, 27. Juli 1896. — 2) W. ZALESKI, Ber. bot. Ges., Bd. XIX, p. 331 (1901). — 3) J. KOSINSKI, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVII, p. 156 (1901). — 4) N. DOROFÉJEW, Ber. bot. Ges., Bd. XX, p. 396 (1902). — 5) N. A. MAXIMOW, ibid., Bd. XXI, p. 252 (1903). — 6) F. ELFVING, Ofversigt af Finska Vet. Soc., 1886. Bd. XXVIII. — 7) LAURÉN, Bot. Centr., Bd. XLIX, p. 141 (1892).

späteren Beobachtungen von JOHANNSEN[1]), MORKOWINE[1]), GERBER[2]) zeigen, ist dies an den verschiedensten Objekten festzustellen. Nur schwache Ätherdosen vermehren jedoch die Atmungsintensität, höhere Gaben setzen die Atmungsgröße herab. Vielleicht trägt zu reichliche Dosierung die Schuld daran, daß BONNIER und MANGIN die stimulierende Wirkung des Äthers auf die Atmung nicht beobachteten. Auch darf man die Narkose nicht zu lange fortsetzen. ZALENSKI[3]) fand, daß 40 ccm Äther bei tagelanger Einwirkung auf die Versuchsobjekte die Atmungsenergie erheblich herabsetzen, während dieselbe Äthermenge nach nur sechsstündiger Einwirkung beträchtliche Atmungssteigerung hervorruft. Der Verlauf eines der mit Gladioluszwiebeln angestellten Versuche ZALENSKIS war folgender:

6 Zwiebeln, 214 g schwer, produzierten bei 15° C in 2 Stunden 12,2 mg CO_2. Sie wurden 24 Stunden lang in eine Glocke von 7½ Liter Inhalt mit 10 ccm Äther gebracht. Am 1. Tage war die 2-stündliche CO_2-Produktion bei 15° 57,4 ccm, nach weiteren 3 Tagen 40,2 ccm, nach weiteren 7 Tagen 12 ccm CO_2.

VII. Ozon, welches in der Atmosphäre in minimaler Menge stets vorkommt (250 Liter Luft enthalten nach PLESS und PIERRE 0,02 mg Ozon), übt in großer Verdünnung ebenfalls eine Stimulationswirkung auf die Atmung aus, während höhere Konzentrationen schädlich sind[4]). Dies ist auch aus den Versuchen von TOLOMEI[5]) an Bakterien und Hefe zu ersehen. Über die schädliche Wirkung größerer Ozonmengen auf Bakterien sind nähere Daten aus Untersuchungen von SONNTAG, OHLMÜLLER, sowie RANSOM und FOULERTON[6]) zu ersehen.

VIII. Sonstige chemische Reizwirkungen werden auf die Atmung durch verschiedene Substanzen ebenso entfaltet wie auf das Wachstum. Einschlägige Studien veröffentlichten JACOBI[7]) für Elodea und Myriophyllum, deren Atmung durch Chloride (KCl, NaCl), durch Kalisalpeter, Chinin, Antipyrin, Schilddrüse und Jod gesteigert wurde. Jod war auch in geringerem Maße auf die Atmung 3—4tägiger Erbsenkeimlinge wirksam, ein Objekt, welches ebenso eine ganz schwache vorübergehende Stimulierung durch 0,67 Proz. Oxalsäure erfuhr. Weitere Beobachtungen stammen von MORKOWINE[8]), welchem Autor zufolge Morphin und Solaninchlorhydrat in kleiner Dosis die Atmung steigert, ebenso viele Alkaloide. MORKOWINE[9]) gab auch an, daß die intramolekulare Atmung von Rübenwurzeln gleichfalls durch die erwähnten Reizmittel eine Alteration erfährt. Man hat sodann, was methodisch wichtig ist, und durch NABOKICH[10]) experimentell festgestellt wurde, bei Atmungsversuchen an sterilisiertem Samenmaterial zu beachten, daß Brom oder Sublimat und andere Antiseptika eine vorübergehende Erhöhung der Atmungstätigkeit hervorrufen. Für Hefe finden sich hinsichtlich der Atmungsreizstoffe schon

1) W. JOHANNSEN, Bot. Centr., Bd. LXVIII, p. 337 (1896); N. MORKOWINE, Rev. gén. Bot., Tome XI, p. 289 (1899). — 2) C. GERBER, Compt. rend. soc. biol., 1902, p. 1497. — 3) S. Anm. 5, p. 398. — 4) Lit.: S. STEIN, Sitz.-Ber. Niederrhein. Ges., 4. Jan. 1875. — 5) G. TOLOMEI, Atti R. Accad. Lincei Rend., 1893, Vol. II, p. 354. — 6) SONNTAG, Zeitschr. Hyg., Bd. VIII, p. 95 (1890); OHLMÜLLER, Arbeit. kais. Gesundheitsamt, Bd. VIII, p. 228 (1892); A. RANSOM u. A. FOULERTON, Centr. Bakt. (I), Bd. XXIX, p. 900 (1901). — 7) JACOBI, Flora, Bd. LXXXVI, p. 289 (1899). — 8) MORKOWINE, Rev. gén. Bot., Tome XI, p. 341 (1899); Bd. XIII, p. 109 (1901); Einwirkung von Alkaloiden auf Oxydationsprozesse: E. FEDER, Arch. Pharm., Bd. CCXLII, p. 680 (1904). — 9) MORKOWINE, Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 72 (1903). — 10) NABOKICH, Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 279 (1903).

Angaben bei SCHÜTZENBERGER[1]); daß Aspergillus durch kleine Dosen von $ZnSO_4$, $FeCl_3$, $MnCl_3$, Cocain- und Strychninnitrat eine Stimulierung der Atmung erfährt, findet sich bei KOSINSKI[2]) näher dargelegt. Auf mögliche Fehlerquellen bei der Beurteilung der Atmungssteigerung durch Messung der abgegebenen Kohlensäure hat COPELAND[3]) aufmerksam gemacht, doch tangieren dessen Ausführungen in keinerlei Weise die Beweiskraft der über Atmungsreizmittel bereits vorliegenden Erfahrungen. Daß allgemein sehr verdünnte Alkalien die Oxydationen in den Geweben beschleunigen, während sehr verdünnte Säuren entgegengesetzt wirken [LOEB[4])], halte ich für eine nicht begründete Generalisierung.

IX. Kohlensäure als Atmungsprodukt hemmt in größeren Konzentrationen die Atmung, auch dann, wenn Sauerstoff so reichlich zugegen ist, daß von Sauerstoffmangel nicht die Rede sein kann. Im allgemeinen entfalten bei Phanerogamen 4—15 Proz. CO_2 in der umgebenden Luft bereits schädliche Wirkungen, und schon SAUSSURE sah bei beschatteten Erbsenpflanzen 8 Proz. CO_2-Gehalt der Luft nachteilig wirken. Im Sonnenlichte hingegen wird, wie ebenfalls schon SAUSSURE fand, von grünen Pflanzen ein viel höherer CO_2-Partiärdruck vertragen [nach GODLEWSKI[5]) 10 Proz.], weil das Gas durch den Chlorophyllapparat verarbeitet wird. CLAUDE BERNARD[6]) beobachtete bei $^1/_6$ CO_2-Gehalt der Luft Hemmung der Keimung von Lepidium. Lactuca ist nach LINOSSIER[7]) widerstandsfähiger. Nach DÉHÉRAIN und MAQUENNE[8]) wird der Respirationsquotient bei Laubblättern auch in einer Atmosphäre von 40 Proz. CO_2 nicht geändert.

Anschließend sei auch auf Angaben über Störungen der Protoplasmaströmung durch CO_2 [KÜHNE, LOPRIORE[9])], über Einwirkung der Kohlensäure auf die Keimung von Pilzkonidien (LOPRIORE), über die Wirkung der Kohlensäure auf Bakterien [FRAENKEL, FRANKLAND[10])] kurz hingewiesen. Für das Keimen der Pollenkörner und das Wachstum der Pollenschläuche gibt LOPRIORE eine förderliche Wirkung geringer Kohlensäurekonzentrationen (1—10 Proz.) an, was nicht ohne Analogien in der Tierphysiologie steht.

X. Ernährungseinflüsse. Die Abhängigkeit der Atmung von dem Ernährungsgrad wie vom Ernährungsmodus ist eine vielseitige. Hier sollen nur die Ergebnisse hinsichtlich der Abhängigkeit der Atmungsintensität, sowie der Relation des Sauerstoffkonsums zur CO_2-Produktion ihre Besprechung finden, während zahlreiche andere Ernährungseinflüsse in den folgenden Paragraphen ihre Darstellung erfahren. KOSINSKI[2]) hat gezeigt, wie stark Aspergillus niger bei Eintritt des Hungerzustandes mit einem Sinken der Atmungstätigkeit reagiert. Fügt man dem Pilz seine Nährlösung hinzu, so erhebt sich die Atmung wieder auf die frühere Höhe. Im Hungerzustand atmet der Pilz auf Kosten seiner Körpersubstanzen. Es ist nicht auffallend, daß bei diesem Wechsel der Qualität und Quantität des Atmungsmaterials die Relation $\frac{CO_2}{O_2}$ sich

1) SCHÜTZENBERGER, Compt. rend., Tome XCVIII, p. 1061 (1884). Über Formaldehydwirkung: BENEDICENTI u. DE TONI; Atti Reale Istit. Veneto, 1901/02, Vol. LXI (II). — 2) S. Anm. 3, p. 401. — 3) E. B. COPELAND, Bot. Gaz., Vol. XXXV, p. 82 (1903). — 4) J. LOEB, Pflüg. Arch., Bd. LXXIII, p. 422 (1898). — 5) E. GODLEWSKI, Arbeiten bot. Inst. in Würzburg, Bd. I, p. 243 (1873). — 6) CLAUDE BERNARD, Leçon sur les effets des subst. toxiques (1883), p. 200. — 7) LINOSSIER, Compt. rend., Tome CVIII, p. 820. — 8) DÉHÉRAIN u. MAQUENNE, Annal. agron., Tome XII (1886). — 9) LOPRIORE, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXVIII, p. 571 (1895); KÜHNE, Untersuch. über das Protoplasma (1864), p. 106. — 10) C. FRAENKEL, Zeitschr. Hyg., Bd. V, p. 332 (1889); P. F. FRANKLAND, ibid., Bd. VI, p. 13 (1889).

ändert; der Quotient wird nach KOSINSKI kleiner. Aber auch plötzliche Konzentrationsänderungen des Nährsubstrates äußern eine Wirkung auf die Atmung [KOSINSKI, PALLADIN[1])]. Bei Konzentrationssteigerung zeigt die Atmung eine Schwächung, bei Konzentrationsverminderung eine Steigerung ihrer Intensität. Von einschlägigem Interesse sind auch die Erfahrungen von KRZEMIENIEWSKI[2]) über den Einfluß der Zufuhr und des Mangels von Mineralnährsalzen auf die Keimung von Samen. Solange in den ersten Keimungstagen dem Nährgewebe noch die nötigen Mineralsalze im Überfluß zur Verfügung stehen, kann man keinen Einfluß der An- oder Abwesenheit von Mineralsalzen im Substrat auf die Atmung der Keimpflanzen feststellen. Wenn aber das Maximum der großen Atmungsperiode überschritten ist, kann man bei Rhaphanuskeimlingen durch Zufuhr von Mineralstoffen sowohl Steigerung des Sauerstoffkonsums als Steigerung der CO_2-Produktion auslösen; das Verhältnis $\frac{CO_2}{O_2}$ bleibt ungeändert. Kali und Salpetersäure scheinen hierbei eine Hauptrolle zu spielen.

Die Art der Zusammensetzung der Nahrung spielt eine hervorragende Rolle sowohl hinsichtlich der Atmungsintensität als hinsichtlich des respiratorischen Verhältnisses zwischen Sauerstoffkonsum und Kohlensäureproduktion. Für die Hefe hat schon SCHÜTZENBERGER[3]) konstatiert, daß Zufügung von Invertzucker, Äthylalkohol, Natriumacetat, Rohrzucker, Milchzucker, Mannit, Glyzerin den Sauerstoffkonsum erheblich steigern, allerdings noch ohne die schon besprochenen Reizeinflüsse von Ernährungseinflüssen sondern zu können. MÜLLER-THURGAU[4]) fand sodann bei Knollen nach sehr starker Stickstoffzufuhr eine bedeutend gesteigerte Atmung. Jene strenge Abhängigkeit der Atmungsintensität vom Eiweißgehalte der Organe, wie sie PALLADIN[5]) forderte, dürfte jedoch nicht zu Recht bestehen. Für Aspergillus niger fand KOSINSKI, daß die Atmungsintensität am kräftigsten durch Zuckerzufuhr gesteigert wird, weniger durch Weinsäure, noch weniger durch Glyzerin.

Nach Versuchen von KUNSTMANN[6]) zu urteilen, dürfte interessanterweise die Chinasäure in ihrem Respirationswerte mindestens mit dem Rohrzucker gleichzustellen sein. Worauf diese Beziehungen zwischen chemischer Natur der Substanz und ihrer Wirkung als Respirationsmaterial beruhen, ist noch dunkel. Die Wege, die zur Aufhellung dieser Angelegenheit führen könnten, sind in einem der folgenden Paragraphen angedeutet.

PURIEWITSCH[7]) war bemüht, die Größe des Quotienten $\frac{CO_2}{O_2}$ bei Aspergillus niger unter Darreichung verschiedener Respirationsmaterialien zu eruieren, unter gleichzeitigen Abänderungen der Konzentration. In der Tat war bei Dextrose, Saccharose und Mannit mit Ansteigen der Konzentration ein Wachsen des Respirationsquotienten zu konstatieren, welches bei 10 Proz. Zuckergehalt des Substrates sein Maximum erreichte,

1) PALLADIN u. KOWLEFF, Rev. gén. Bot., Tome XIV, p. 497 (1902). — 2) S. KRZEMIENIEWSKY, Bull. Acad. Cracovie, Mars 1902. — 3) S. Anm. 1, p. 403. — 4) MÜLLER-THURGAU, Just bot. Jahresber., 1890, Bd. I, p. 93. — 5) W. PALLADIN, Rev. gén. Bot., Tome VIII, p. 225 (1896); Bot. Centr., Bd. LXVII, p. 79 (1896). — 6) KUNSTMANN, Verhältnis zwischen Pilzernte und verbrauchter Nahrung. Dissert. Leipzig, 1895, p. 40. — 7) K. PURIEWITSCH, Ber. bot. Ges., Bd. XVI, p. 290 (1898); Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXV, Heft 4 (1900).

und in höher konzentrierten Zuckerlösungen wieder abnahm. Bei Verwendung von Weinsäure jedoch war die Konzentrationsänderung ohne Einfluß auf die Größe des Respirationsquotienten. Vielleicht im Zusammenhange mit der Verminderung des Sauerstoffgehaltes gegenüber den einfachen Zuckerarten ist der Respirationsquotient bei den zusammengesetzten Zuckerarten kleiner, als bei Anwendung von Dextrose. Auch die sauerstoffreiche Weinsäure erzeugt einen doppelt so hohen Wert des Quotienten $\frac{CO_2}{O_2}$ als die Milchsäure. Bezüglich der organischen Säuren sind auch Angaben von GERBER[1]) zu vergleichen. In der Regel kommt, wie PURIEWITSCH darlegt, die Änderung des Wertes $\frac{CO_2}{O_2}$ durch Änderungen der Kohlensäureproduktion zustande, welche von 28 Proz. bis 120 Proz. schwanken konnte, während die Schwankungen der Sauerstoffproduktion 35 Proz. nicht überschritten. Übrigens hatte schon früher DIAKONOW[2]) darauf aufmerksam gemacht, welche Differenzen der respiratorische Quotient bei Darreichung verschiedener Respirationsmaterialien zeigen kann. DIAKONOWS Darlegungen über die Verschiedenheiten in den bei der Veratmung bestimmter Substanzen gelieferten Quanten CO_2 und HO_2 gegenüber den Werten derselben Stoffe bei Verbrennungsanalysen verlieren durch die seitens PURIEWITSCH ermittelten Zahlen wesentlich an Bedeutung; übrigens kann es möglich sein, daß auch in Fällen, in denen beiderlei Oxydationen ganz gleich vor sich gehen, der Wert für die Verbrennung im Organismus durch sekundäre Prozesse größere oder geringere Abänderungen erfährt.

Für verschiedene Heferassen haben WOSNESSENSKI und ELISSEEFF[3]) eine Reihe von Daten über die Größe des Atmungskoeffizienten gesammelt. Auch hier ergab sich eine Abhängigkeit des Quotienten vom Nährsubstrate (variiert wurde die Stickstoffquelle), ebenso eine Verschiedenheit durch die Heferasse. Die Quotienten hatten infolge der gleichzeitig vor sich gehenden Alkoholgärung (mit Ausnahme von Schizosaccharomyces Pombé) große Werte.

Hinsichtlich des Atmungsgaswechsels erübrigt noch zu bemerken, daß die auf ältere Angaben von KABSCH, BORSCZOW und RISCHAWI fußende Vermutung von SACHS, daß auch Stickoxydul die Atmung unterhalten könne, sich durch die Untersuchungen von COSSA und DETMER[4]), sowie von H. MOELLER[5]) nicht bestätigen ließ.

Möglich ist es, daß sehr kleine Mengen flüchtiger organischer Stoffe im Prozesse der Sauerstoffatmung produziert werden. In der Tat hat KNOCH[6]) konstatiert, daß von den Anhängseln der Victoria regia-Blüte bei Beginn der Erwärmung dieser Organe ein fruchtätherähnlich riechender flüchtiger Stoff produziert wird, dessen Natur sich noch nicht näher bestimmen ließ. Die Produktion dieser Substanz scheint von dem Stattfinden der Sauerstoffatmung abzuhängen.

---

1) C. GERBER, Compt. rend., Tome CXXIV, p. 162 (1897); Compt. rend. l'Assoc. française pour l'avanc. scienc. Congrès de Nantes, 1898. — 2) N. DIAKONOW, Ber. bot. Ges., Bd. V, p. 115 (1887). — 3) E. WOSNESSENSKY u. E. ELISSEEFF, Centr. Bakt. (II), Bd. X, p. 629 (1903). — 4) DETMER, Landw. Jahrb., 1882, p. 213. — 5) H. MOELLER, Ber. bot. Ges., Bd. II, p. 35 (1884). — 6) E. KNOCH, Untersuch. über die Morphol. u. Biol. der Blüte von Victoria regia, p. 38 (1897) (Bibl. botan).

§ 7.

Produktion von Wärme in der Sauerstoffatmung und Erzeugung von Licht.

Wie schon erwähnt, erreichen pflanzliche Atmungsprozesse im allgemeinen keine höhere Intensität als die Atmung poikilothermer Tiere, so daß fortwährend ein rascher Ausgleich zwischen der Innentemperatur der Pflanze und der Temperatur des äußeren Mediums stattfinden kann, und nur nach kalorimetrischen Methoden, wie sie BONNIER[1]) und RODEWALD ausgearbeitet haben, die Wärmeproduktion nachweisbar wird. Immerhin gibt es aber Fälle genug, in denen auch bei Pflanzen die Atmungsvorgänge so intensiv werden, daß nicht nur das Thermometer, sondern auch das Temperaturgefühl der Haut die Erwärmung nachweisen kann, ja bei der Wärmeproduktion durch gewisse Bakterien werden überraschend hohe Werte erreicht, welche wenigstens in dem durch die Verhältnisse bestimmten Effekte die Wärmeproduktion der Warmblüter bedeutend übertreffen.

Übrigens müssen nicht alle nachweisbaren Temperaturerhöhungen bei Pflanzen gerade durch Sauerstoffatmung bedingt sein, wie schon die Erwärmung quellender Samen, die partiell durch den Quellungsprozeß, partiell durch Atmung bedingt ist, oder z. B. die Wärmebildung bei Alkoholgärung lehren.

Die Beobachtungen älterer Physiologen, welche sich bemühten, durch Temperaturmessungen im Inneren von Bäumen eine Eigenwärme der Pflanzen nachzuweisen[2]), haben aus mancherlei Gründen hier keine Bedeutung für uns. Wichtig wurde jedoch die Beobachtung von LAMARCK[3]), daß sich der in Entwicklung befindliche Kolben von Arum maculatum deutlich wärmer anfühlt, als die Umgebung (1777). SENEBIER[4]) bestätigte dies durch Messungen, fand auch, daß die Erwärmung in reinem Sauerstoffgase besonders lebhaft wird. Der Zusammenhang dieser Erscheinung mit der Sauerstoffatmung wurde besonders in den Untersuchungen von SAUSSURE[5]) ausführlich dargetan, denen sich Arbeiten von VROLICK und DE VRIESE[6]) und DUTROCHET[7]) anreihten. Zahlenangaben über die Relation zwischen der entwickelten Wärme und dem Sauerstoffverbrauch lieferte GARREAU[8]). Bei Ar. maculatum ist die Erwärmung des Spadix relativ unbedeutend, für A. italicum fand G. KRAUS[9]) als höchsten erzielbaren Thermometerstand am Spadix 44,7 ° C (27,7 ° über der Lufttemperatur). Bei Philodendron macrophyllum wird nach KRAUS[10]), welcher an einer Reihe tropischer Aroideen die Wärme-

1) G. BONNIER, Compt. rend., Tome CII, p. 448 (1886). — 2) Z. B. JOHN HUNTER, Phil. Trans., 1775, Tome II, p. 443; 1778, p. 9; CL. BJERKANDER, Crells Ann., 1792, Bd. II, p. 172; SOLOMÉ, Ann. de chim., Tome XL, p. 113 (1802); G. SCHÜBLER, Pogg. Ann., Bd. X, p. 581 (1827); MEYEN, Physiologie, Bd. II, p. 164; VAN BEEK u. BERGSMA, Compt. rend., Tome IX, p. 328 (1839); Tome X, p. 36 (1840). — 3) LAMARCK, Flore française, 1777; TREVIRANUS, Physiologie, Bd. II, p. 689 (1838). — 4) SENEBIER, Physiol. végét., Tome III, p. 314 (1800). — 5) SAUSSURE, Ann. sc. nat., Tome XXI, p. 285 (1822); Ann. chim. phys. (2), Tome XXI, p. 279 (1822). — 6) VROLICK u. DE VRIESE, Compt. rend., Tome XI, p. 771 (1840); Ann. sc. nat., Tome V, p. 140 (1836). — 7) DUTROCHET, Ann. sc. nat., Tome XIII, p. 1 (1840); Compt. rend., Tome VIII, p. 741; Tome IX, p. 613 (1839). — 8) GARREAU, Ann. sc. nat. (3), Tome XVI, p. 250 (1851); GÄRTNER, Flora 1842, Bd. I, Beiblätter 1. — 9) G. KRAUS, Abhandl. Naturf. Ges. Halle, Bd. XVI (1882). Auch ARCANGELI, Nuov. giorn. bot., Vol. XV, p. 72 (1883). — 10) G. KRAUS, Ann. jard. bot. Buitenzorg, Tome XIII, p. 217 (1896).

bildung untersuchte, etwa ein Drittel der im Spadix enthaltenen Stärke- und Zuckermenge im Aufblühen verbraucht.

Die Selbsterwärmung anderer Blüten hat zuerst SAUSSURE näher erforscht, welchem auffiel, daß die männlichen Sexualorgane sich durch besonders starke Wärmeproduktion auszeichnen. CASPARY[1]) hat die Wärmebildung an den Blüten der Victoria regia zuerst studiert; nach den neueren Beobachtungen von KNOCH[2]) liegt für die isolierten Anhängsel der Victoriablüte, die stärksten Wärmeproduzenten der Blütenorgane die maximale Erwärmung etwa 12° über der Lufttemperatur, für die Staubblätter und „Schließzapfen" jedoch nur 6° oberhalb der äußeren Temperatur. Sehr starke Erwärmung zeigt nach KRAUS auch der männliche Kolben von Ceratozamia longiflora (38,5° C oder 11,7° über der Lufttemperatur von Buitenzorg), ferner der Blütenkolben von Bactris speciosa.

Für keimende Samen stellte zuerst GOEPPERT[3]) die Wärmeproduktion für die Malzbereitung wissenschaftlich fest und maß die Temperaturerhöhung an einer Anzahl verschiedener anderer keimender Objekte. Über die Wärmebildung an grünen Pflanzenteilen stellte DUTROCHET[4]) mit Hilfe thermoelektrischer Methoden Beobachtungen an. Die Wärmebildung keimender Kartoffelknollen hat DEVAUX[5]) untersucht.

BONNIER[6]) hat genaue kalorimetrische Methoden ermittelt, die es gestatten, den Gang der Wärmeproduktion während des ganzen Keimungsprozesses fortlaufend zu kontrollieren.

Auch für verschiedene Pilze sind einschlägige Beobachtungen vorhanden. ARCANGELI[7]) maß für verschiedene Hymenomyceten und Gasteromyceten die Temperaturerhöhung durch Atmung, EFFRONT[8]) die Temperaturerhöhung bei atmender Hefe. COHN[9]) führte die von ihm beobachtete hohe Erwärmung von keimender Gerste bis 64,5° auf den darin vorhandenen Aspergillus fumigatus zurück; doch waren jedenfalls gleichzeitig Bakterien zugegen, so daß die von COHN angegebene kräftige Wärmeerzeugung durch diesen Aspergillus noch einer Bestätigung in Reinkulturen bedarf.

Für Bakterien sind gegenwärtig eine ganze Reihe Formen bekannt, welche sich durch hochgradige Wärmeproduktion auszeichnen und bei Temperaturen gedeihen, welche sonst die Vegetation von Organismen ausschließen. LEMCKE[10]) führte zuerst die bedeutende, sich bis auf 57° steigernde Wärmezunahme frischen Heues auf die Atmungstätigkeit von aëroben Bakterien zurück; er nannte Bac. subtilis als Ursache dieser Erscheinung; MIQUEL[11]) hatte schon früher als „Bac. thermophilus" eine 70° C ohne Schädigung vertragende Form beschrieben. Seit COHN[12]) werden allgemein als „thermogene Bakterien" alle jene Formen zusammengefaßt, welche die nicht selten zu beobachtenden auffallend hohen Temperaturen in Baumwollabfällen, Heu, Dünger erzeugen sollen. COHN betonte, daß diese Wärmebildung mit der Atmung jener aëroben Bakterien-

1) CASPARY, Flora 1856, p. 219. — 2) S. Anm. 6, p. 405. — 3) GOEPPERT, Wärmeentwicklung in der lebenden Pflanze, 1832. — 4) S. Anm. 7, p. 406. — 5) H. DEVAUX, Bull. soc. bot., Tome XXXVII, p. 168 (1890). — 6) BONNIER, Wollnys Forsch., Bd. IV, p. 82 (1881); Compt. rend., Tome CII, p. 448 (1886); Ann. sc. nat. (7), Tome XVIII (1892). — 7) ARCANGELI, Nuov. giorn. botan., Vol. XXI, p. 405 (1889). — 8) EFFRONT, Just bot. Jahresber., 1898, Bd. I, p. 165. — 9) F. COHN, Jahresber. Schlesisch. Ges., 1890, Breslau 1891. — 10) LEMCKE, Schriften naturf. Vereins Königsberg, Bd. XXXIII, p. 122 (1892). — 11) MIQUEL, Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 595. — 12) F. COHN, Naturwiss. Wochenschr., Bd. IX, p. 331 (1894).

formen zusammenhänge. Doch steht noch immer der strikte Nachweis aus, inwieweit sicher Temperatursteigerung durch mikrobische Lebenstätigkeiten bei dergleichen Vorgängen eine Rolle spielt[1]). In der Folge wurden nun Bakterien, welche abnorm hohe Temperaturen bevorzugen, häufig aufgefunden, und L. RABINOWITSCH[2]) beschrieb 1895 eine Reihe „thermophiler Bakterien“, die unter 55—56° C nicht wachsen; KEDZIOR[3]) gab eine thermophile Cladothrixform an, DUPONT[4]) beschrieb zwei thermophile Bacillen aus Dünger; RUSSELL und HASTINGS[5]) fanden in Milch einen Micrococcus, welcher erst bei 76° C abstirbt. Es ist jedoch noch festzustellen inwieweit alle diese „thermophilen“ Bakterien auch „thermogen“ sind, und ob nicht manche thermophilen Formen mit thermogenen bloß in Genossenschaft leben, ohne selbst bei der Entstehung der erwähnten hohen Temperaturen beteiligt zu sein.

Der Prozeß, welcher an dem Respirationsmaterial in Aroideenkolben und anderen Wärme erzeugenden Organen sich abspielt, geht jedenfalls unter sehr energischer Sauerstoffübertragung vor sich. Die Resultate von KRAUS sprechen entschieden dafür, daß im Atmungsprozesse des wachsenden Kolbens organische Säuren entstehen. Es haben daher die Versuche von HAHN[6]), welche zeigten, daß im Preßsafte von Arumkolben ein zuckerzerstörendes Enzym vorkommt, welches Kohlensäure abspaltet und Säure bildet, weitgehendes Interesse. Wenn die Beobachtung HAHNS richtig ist, daß diese Enzymwirkung auch bei Ausschluß von Sauerstoff vor sich geht, so haben wir es allerdings nur mit einem Teilvorgange in der erwähnten Zuckerspaltung zu tun.

Auch die Lichtentwicklung von Pilzen und Bakterien[7]), welche wahrscheinlich in denselben Komplex physiologischer Erscheinungen gehört, wie das Leuchten verschiedener Tiere (wo aber besondere Organe dem Zwecke des Leuchtens dienen), ist mit der Sauerstoffatmung in Zusammenhang zu bringen. Schon BOYLE sah, daß faules Holz im evakuierten Luftpumpenrezipienten zu leuchten aufhört. Später erkannten auch TYCHSEN, SPALLANZANI, sowie CARRADORI[8]) den unleugbaren Einfluß des Sauerstoffes auf diesen Leuchtprozeß, doch fand HEINRICH[9]), daß relativ sehr wenig Sauerstoff zum Leuchten des Holzes genügt. Von pflanzlichen Objekten waren es zunächst die „Rhizomorphen“, oder Mycelstränge von Armillaria mellea, die das Interesse der Forscher [BISCHOF, GERHARD[10])] fesselten. In neuerer Zeit lernte man als phosphoreszierende Pilze den Agaricus olearius [FABRE[11])], Ag. fascicularis [SMITH[12])], einen Polyporus, eine Auricularia und das Stroma von Xylaria

1) Kritisches z. B. bei F. W. BOEKHOUT u. J. OTT DE VRIES, Centr. Bakt. (II), Bd. XII, p. 675 (1904). — 2) L. RABINOWITSCH, Zeitschr. Hyg., Bd. XX, p. 154 (1895). — 3) KEDZIOR, Arch. Hyg., Bd. XXVII, p. 328 (1896). Auch TSIKLINSKY, Beihefte bot. Centr., Bd. VIII, p. 373 (1898). — 4) DUPONT, Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 1449 (1902). — 5) RUSSELL u. HASTINGS, Centr. Bakt. (II), Bd. VIII, p. 339 (1902). Ferner G. CATTERINA, ibid., Bd. XII, p. 353 (1904); V. OPRESCU, Arch. Hyg., Bd. XXXIX, p. 164 (1898); G. MICHAELIS, ibid., Bd. XXXVI, p. 285 (1900). — 6) M. HAHN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 3555 (1900). — 7) Hierzu die Zusammenstellung bei H. MOLISCH, Leuchtende Pflanzen, Jena 1904. — 8) TYCHSEN, Crells Ann., 1797, Bd. I, p. 17; L. SPALLANZANI, Gilberts Ann., Bd. I, p. 33 (1799); J. CARRADORI, ibid., p. 205. — 9) HEINRICH, Schweigg. Journ., Bd. XIII, p. 266 (1815); Bd. XXX, p. 218 (1820). — 10) G. BISCHOF, Schweigg. Journ., Bd. XXXIX, p. 259 (1823); GERHARD, ibid., Bd. XLIII, p. 206 (1825). — 11) FABRE, Ann. sc. nat., 1855, Tome IV; PFEFFER, Physiolog., 1. Aufl., Bd. II, p. 419. — 12) W. G. SMITH, Just bot. Jahresber., 1877, p. 88.

polymorpha [CRIÉ [1])] kennen. Die spektroskopische Untersuchung des von diesen Pilzen ausgesendeten Lichtes nahm LUDWIG [2]) vor. FABRE gibt an, daß Ag. olearius-Hüte im leuchtenden Zustande viel mehr Kohlensäure produzieren, als im nicht leuchtenden Zustande. In neuerer Zeit haben den Agaricus olearius besonders MARTELLI [3]) und ARCANGELI [4]) untersucht, in deren Arbeiten sich nähere Angaben über das Leuchten verschiedener Teile des Fruchtkörpers, sowie über Temperatureinflüsse, das Erlöschen des Leuchtvermögens in Alkoholdampf etc. finden. Erwähnt seien noch die Mitteilungen von LAGERHEIM [5]) über Polyporus noctilucens aus Angola, von ATKINSON [6]) über Agaricus (Clitocybe) illudens Schw., von INOKO [7]) über Pleurotus noctilucens aus Japan, einem Parasiten von Fagus Sieboldtii, über eine Reihe australischer Agaricineen von MAC ALPINE [8]).

Daß Milchsäfte von brasilianischen Apocyneen oder Asclepiadeen phosphoreszieren, wie MORNEY und MARTIUS [9]) angaben, ist eine zweifelhafte Sache.

Nach EHRENBERG [10]) sollen auch Diatomaceen der Gattungen Chaetoceras und Discoplea zu den leuchtenden Organismen des Meeres gehören.

Die „sehr kleine ungefärbte Oscillaria" des Atlantischen Ozeans, deren Leuchten MEYEN [11]) erwähnt, wird wohl eine Leuchtbakterie gewesen sein. Die lichtentwickelnden Bakterien, von denen man bereits 15—20 Formen kennt, sind für die Physiologie von besonderem Interesse. Während das von solchen Mikroben verursachte Leuchten des Fleisches und Leuchten von toten Seetieren eine altbekannte Sache ist [12]), konnte erst 1875 PFLÜGER [13]) nachweisen, daß ein Zugehöriger der Spaltpilze, ein Micrococcus, das Leuchten toter Seefische verursacht. BANCEL und HUSSON [14]) fanden dann auch Bakterien im phosphoreszierenden Hummerfleisch, und durch LUDWIG, B. FISCHER und FORSTER [15]) wurden noch mehrere Formen von Leuchtbakterien entdeckt. BEIJERINCK [16]), dessen Untersuchungen für die Kenntnis der Leuchtbakterien von besonderer Wichtigkeit waren, gründete eine neue Gattung, Photobacterium, von der er bereits 6 Arten unterscheiden konnte. Die Leuchtbakterien verlieren auf den gebräuchlichen Nährsubstraten leicht ihr Leuchtvermögen, doch läßt sich das Leuchten nach GIARD [17]) dadurch regenerieren, daß man das Material auf tote Seefische überimpft. Verschiedene

1) L. CRIÉ, Compt. rend., Tome XCIII, p. 853 (1881). Auch FR. KUTSCHER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIII, p. 109 (1897). — 2) F. LUDWIG, Zeitschr. wissensch. Mikr., Bd. I, p. 181 (1884). Auch Hedwigia, Bd. XXIV, p. 250 (1885) (Ag. cirrhatus). Ferner MOLISCH, l. c. (1904), p. 131. — 3) U. MARTELLI, Nuov. Giorn. botan. ital., Vol. XXI, p. 114 (1889). — 4) ARCANGELI, R. Accad. Linc. Memor. ser. 4a, Vol. VI, p. 197 (1889). Auch Just bot. Jahresber., 1889, Bd. I, p. 318 ff. — 5) G. v. LAGERHEIM, Just bot. Jahresber., 1889, Bd. I, p. 320. — 6) ATKINSON, Bot. Gazz., Bd. XIV, p. 19 (1889). — 7) INOKO, Just bot. Jahresber., 1890, Bd. I, p. 175. — 8) MAC ALPINE, Naturwiss. Rundschau, 1901, p. 574. — 9) Vgl. MEYEN, Physiologie, Bd. II, p. 203. — 10) EHRENBERG, zit. bei PFEFFER, l. c., p. 419. — 11) MEYEN, l. c., p. 202. — 12) Historische Daten bei MOLISCH, Bot. Ztg., 1903, Bd. I, p. 1. — 13) PFLÜGER, Pflüg. Arch., Bd. X, p. 275 (1875); Bd. XI, p. 212. — 14) C. BANCEL u. HUSSON, Compt. rend., Tome LXXXVIII, p. 191 (1879). — 15) LUDWIG, Hedwigia, 1884, Heft 3; B. FISCHER, Zeitschr. Hyg., Bd. II, p. 54 (1887); J. FORSTER, Centr. Bakt., Bd. II, p. 337 (1887); FISCHER, ibid., Bd. III, p. 105 (1888). Sodann: FOÀ u. CHIAPELLA, Centr. Bakt. (II), Bd. XI, p. 705 (1903); G. NADSON, Bull. jard. bot. Pétersbourg, Tome III, p. 110 (1903); F. G. GORHAM, Centr. Bakt. (II), Bd. XIII, p. 227 (1904). — 16) BEIJERINCK, Mededeel. Akad. Amsterdam, 1890; Chem. Centr., 1891, Bd. II, p. 255. — 17) GIARD, Compt. rend. soc. biol., 1890, No. 14.

tropische Leuchtbakterienformen beschrieben O. KATZ[1]) und EIJKMAN[2]). Der gewöhnlichste Leuchtmikrobe in Seewasser und auf Fleisch in Schlachthäusern, Micrococcus phosphoreus, scheint nach den Mitteilungen von MOLISCH[3]) auch auf dem Festlande verbreiteter zu sein, als bisher angenommen wurde, und läßt sich durch Kochsalzzusatz zum Substrate zu viel besserem Gedeihen bringen.

Die Bedingungen für Leben und Leuchten dieser merkwürdigen Organismen sind von zahlreichen Forschern experimentell studiert worden. BEIJERINCK wies nach, daß manche Leuchtbakterien getrennte C- und N-Quellen verlangen (Zucker + Pepton), andere aber auf Pepton allein wachsen. Das Temperaturminimum liegt bei manchen verbreiteten Formen nach FORSTER[4]) recht tief; TARCHANOFF[5]) ermittelte als häufigste Optimaltemperatur für das Leuchten 7—8°. Die Lichtabgabe hängt mit dem Atmungsprozesse wohl zusammen, ist jedoch, wie der Verlust der Leuchtkraft unter verschiedenen Ernährungsbedingungen zeigt, keinesfalls eine lebenswichtige Funktion. Von Interesse ist der Nachweis von MAC KENNEY[6]), daß Äthernarkose die Leuchtkraft vernichtet, die Entwicklung der Bakterien aber nicht aufhebt. Auch hängt nach den Feststellungen von MAC KENNEY die Leuchtkraft von der Darreichung von Na- und Mg-Ionen ab. Den Rückschlüssen dieses Forschers auf die physiologische Rolle dieser Stoffe gegenüber erscheint allerdings Reserve geboten. MACFADYEN[7]) fand, daß die Temperatur der flüssigen Luft dem Leuchtvermögen der Bakterien nichts anhat; doch erlischt das Leuchtvermögen sofort, wenn die gefrorenen Bakterien bei —190° zerrieben werden. Es ist noch wenig Hoffnung vorhanden, daß es gelingen könnte, die leuchtende Substanz aus den Bakterien zu isolieren. Den Angaben von DUBOIS[8]) gegenüber möchte ich mich noch sehr zurückhaltend äußern; auch ist die Annahme einer „Luciferase“, d. h. eines enzymatischen Sauerstoffüberträgers, welcher bei der Phosphoreszenz beteiligt ist, nicht hinreichend durch Tatsachen gestützt. Übrigens hat schon MACAIRE[9]) die Leuchtmaterie von Lampyris als einen Eiweißstoff angesprochen.

BEIJERINCK verdanken wir die interessanten methodischen Anwendungen der Photobakterien als Reagens auf Sauerstoffgegenwart, als Reagens auf Dichtigkeit von Bakterienfiltern etc., denen sich noch zahlreiche andere Anwendungen dieser charakteristischen, leicht nachweisbaren Mikroben anschließen lassen.

Worauf die Phosphoreszenz der erwähnten Pflanzen beruht, ist gänzlich unbekannt. Vielleicht sind nicht näher bekannte, leicht oxydable Substanzen Träger der Lichterscheinung. Ohne irgend eine physiologische Nutzanwendung machen zu wollen, sei an die Beobachtungen von RADZISZEWSKI[10]) erinnert, wonach beim Durchleiten von Sauerstoff-

---

1) O. KATZ, Centr. Bakt., Bd. IX, p. 157 (1891). — 2) EIJKMAN, Centr. Bakt., Bd. XII, p. 656 (1892). — 3) H. MOLISCH, Bot. Ztg., 1903, Bd. I, p. 1; Centr. Bakt. (II), Bd. IX, p. 725 (1902); Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CXII (I), März 1902. — 4) J. FORSTER, Centr. Bakt., Bd. XII, p. 431 (1892). — 5) J. TARCHANOFF, Compt. rend., Tome CXXXIII, p. 246 (1901). — 6) R. E. B. MAC KENNY, Proceed. Biol. Soc. Washington, Vol. XV, p. 213 (1902). — 7) BARNARD u. MACFADYEN, Ann. of Bot., Vol. XVI, p. 588 (1902); MACFADYEN, Proc. Roy. Soc., Vol. LXXXI, p. 76 (1902). — 8) R. DUBOIS, Compt. rend., Tome CXI, p. 363 (1890); Tome CXXIII, p. 653 (1896); Compt. rend. soc. biol., Tome LIII, p. 702 (1901). — 9) J. MACAIRE, Ann. chim. phys. (2), Tome XVII, p. 251 (1821). 10) BR. RADZISZEWSKI, Lieb. Ann., Bd. CCIII, p. 330 (1880); Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 321 (1877).

gas durch alkalische Aldehydlösungen viele Aldehyde, z. B. Traubenzucker, Formaldehyd, leuchten. Die Beobachtung von ARCANGELI[1], daß Pleurotus olearius nach nicht zu lang währender Asphyxie (Aufenthalt in reinem Wasserstoff oder CO_2) beim Rückbringen in atmosphärische Luft stärker aufleuchtet, könnte in der Tat zu gunsten der Annahme sprechen, daß hier die bei Oxydation leuchtende Substanz sich im sauerstofffreien Medium anhäufen konnte. Doch ist der Versuch nicht eindeutig genug.

§ 8.

Die Materialien der vitalen Oxydation. Einleitung. Anorganische Materialien.

Schon zu Beginn des 19. Jahrhunderts war erkannt worden, daß das hauptsächlichste Material für die physiologischen Verbrennungsprozesse in der Sauerstoffatmung die Fette und Kohlenhydrate bilden. Dafür sprach einmal die oft eklatante biologische Erfahrung, daß es gerade jene Stoffe sind, die bei lebhaftem tierischen und pflanzlichen Leben rasch aufgezehrt, und auch mit Vorliebe als Reservestoffe vor Beginn lebhafter Lebenstätigkeit aufgestapelt werden; es war aber auch eine bereits durch LAVOISIER und SAUSSURE beachtete Tatsache, daß in der pflanzlichen Respiration auffallend oft Kohlensäure in derselben Menge produziert wird, in welcher Sauerstoff konsumiert wird, wie es der Verbrennung von Zucker entspricht. SAUSSURE fand später auch den Mehrverbrauch von Sauerstoff bei Fettsamen auf. Allerdings kann die Gleichheit der aufgenommenen und abgeschiedenen Gasquanta auch als Resultante zweier oder mehrerer Prozesse gedeutet werden, und muß auch in gewissen Fällen so gedeutet werden. Doch ist in der großen Allgemeinheit der Fälle bei Erfüllung der Gleichung $\frac{CO_2}{O_2} = 1$ tatsächlich Kohlenhydratverbrennung anzunehmen.

Es wäre aber eine nur den Verhältnissen der höher stehenden Organismen angepaßte Vorstellung, wenn man annehmen wollte, daß bloß Fett, Zucker und diesen nahestehende Kohlenstoffverbindungen als Atmungsmaterial dienen könnten. Mikrobiologische Erfahrungen haben hier unsere Betrachtungsweise in dankenswerter Weise verallgemeinert und heute sind wir davon unterrichtet, daß auch Verbrennung unterschiedlicher anorganischer Materialien als Substrat der Sauerstoffatmung vorkommt und Betriebsenergie liefern kann.

Als Atmungsprodukte der höheren Tiere und Pflanzen sehen wir Kohlensäure und Wasser auftreten, und dürfen hier mit Berechtigung annehmen, daß der größte Teil der veratmeten Kohlenstoffverbindungen fast nach vollem Wärmewert ausgenützt wird und in die höchstoxydierten Endprodukte zerfällt. Dies ist aber nur ein sehr verbreiteter Fall. Die Verbrennung ist oft recht unvollständig. Ein Beispiel zeigt uns die Essiggärung und eine ganze Reihe anderer bakterieller Prozesse. Auch Zucker und verwandte Stoffe erleiden unvollständige Oxydationen; so veratmet ein Bakterium Dextrose zu d-Glukonsäure, ein anderes oxydiert Sorbit zu Sorbose und nicht weiter. Im übrigen dürfen wir wohl allgemein auch die Fettsäuren der Oxalsäurereihe und deren Monoxy-

1) ARCANGELI, Boll. soc. bot. Ital., 1895, p. 58.

und Dioxyderivate, welche so häufig in Pflanzen gebildet werden, als Produkte unvollständiger Zuckeroxydation ansehen. Doch können diese Säuren natürlich auch auf verschiedenen anderen Wegen entstehen, wie denn Schimmelpilze auf zuckerfreiem Monaminosäuren enthaltendem Substrate, nach EMMERLING[1]) reichlich Oxalsäure bilden. Bei Überfülle von Zucker sind die einzelnen unvollständigen Oxydationen immerhin eine sehr ergiebige Energiequelle im Haushalte des Organismus und erfüllen zahlreiche wichtige biochemische Funktionen.

Aber nicht nur ternäre Verbindungen, sondern auch stickstoffhaltige Körpersubstanzen dürfen wir als Substrat der Atmung ansehen. So ist die physiologische Oxydation des Tyrosins zu Homogentisinsäure ein Prozeß, welcher unter Sauerstoffaufnahme und Kohlensäureabspaltung verläuft. Das Tyrosin liefert uns gleichzeitig ein Beispiel, wie zyklische Kohlenstoffverbindungen eine gewisse Rolle im Atmungsstoffwechsel spielen. Doch ist die Bedeutung aller dieser Substanzen als Atmungsmaterial eine relativ kleine.

Anorganische Oxydationsmaterialien. Die ersten Studien auf diesem Gebiete betrafen die Oxydation von Schwefelwasserstoff durch jene Bakterien aus Schwefelquellen und Sumpfwasser, welche man seit WINOGRADSKYS grundlegenden Arbeiten als physiologische Gruppe der Schwefelbakterien zusammenzufassen pflegt.

In den Zellen der Beggiatoaarten hatte CRAMER[2]) schon 1870 die Einlagerungen von Schwefelkörnchen beobachtet und bald darauf war FERD. COHN[3]) in der Lage, für eine ganze Reihe von Mikrobenformen der Schwefelquellenflora diesen Befund zu bestätigen. Seine biologischen Erklärungsversuche waren allerdings nicht zutreffend, wie 1887 WINOGRADSKY[4]) überzeugend nachwies. Dieser Forscher machte zunächst auf die Beobachtung HOPPE-SEYLERS[5]) aufmerksam, daß die Beggiatoen bei vollem Luftabschlusse sterben; es sind also aërobe Bakterien. Es ließ sich weiter dartun, daß die H_2S-Bildung und Sulfatreduktion in den Schwefelquellen nicht das Werk der Beggiatoen sein kann, sondern durch andere Bakterien bedingt ist. In geeigneter Weise kultiviert, vermögen die Beggiatoen aber in schwach schwefelwasserstoffhaltigem Wasser Schwefelkörnchen in ihren Zellen zu bilden: sie oxydieren den H_2S mit Hilfe des Luftsauerstoffes hierbei zu Schwefel. Die Beggiatoen finden in ihren H_2S-haltigen Medien natürlich nicht viel freien Sauerstoff, und sind als wenig sauerstoffbedürftige Organismen zu betrachten. Die Gegenwart freien Schwefelwasserstoffs in geringer Menge (stärkere Konzentrationen sind schädlich) muß nach WINOGRADSKYS Versuchen als eine unentbehrliche Lebensbedingung dieser merkwürdigen Bakterien angesehen werden. Die Schwefelkörnchen im Innern der Beggiatoazellen sind als Vorratsstoffe zu betrachten; der Schwefel wird intrazellulär zu Schwefelsäure weiter verbrannt. Von organischen Stoffen brauchen die Beggiatoen als Nährmaterial nur sehr wenig; Kohlensäure ist als Stoffwechselprodukt bei ihnen noch nicht nachgewiesen; es ist

1) O. EMMERLING, Centr. f. Bakt. (II), Bd. X, p. 273 (1903). — 2) CRAMER, Chem.-phys. Beschreib. d. Thermen von Baden (Schweiz), 1870. — 3) F. COHN, Beiträge z. Biol. d. Pfl., Bd. I, p. 141 (1875). Zum Bau der Beggiatoazellen auch HINZE, Ber. bot. Ges., Bd. XIX, p. 369 (1901). Über Thiophysa volutans: HINZE, ibid., Bd. XXI, p. 309 (1903). — 4) S. WINOGRADSKY, Bot. Ztg., 1887, p. 489; Beiträge z. Morphologie u. Physiologie d. Bakterien, Heft 1, Leipzig 1888; Annales de l'Inst. Pasteur, Tome III, p. 49 (1889); OMELIANSKI in Lafars Handbuch der techn. Mykolog., Bd. III, p. 224 (1904). — 5) HOPPE-SEYLER, Zeitschr. physiol. Chemie, Bd. X (1886).

vielmehr Schwefelsäure ihr hauptsächlichstes „Atmungsprodukt". Während H_2S-Darbietung für die Beggiatoaarten nach WINOGRADSKY eine unentbehrliche Lebensbedingung bildet, sollen Chromatiumarten nach NADSON[1]) auch ohne H_2S leben können, wären demnach fakultative Schwefelbildner. Es würde am zweckmäßigsten sein, diese Stoffwechselvorgänge unter den Begriff der Atmung zu subsumieren, obschon das Merkmal der CO_2-Produktion fehlt. Sie reihen sich in ihrer biologischen Bedeutung vollständig den physiologischen Verbrennungsprozessen an organischem Material an. Allerdings ist die Ernährung der Beggiatoen mit organischen Stoffen noch zu wenig erforscht, und es ist auch unbekannt, welcher Teil des Gesamtsauerstoffbedarfes bei diesen Bakterien bei der Schwefelwasserstoffoxydation und H_2SO_4-Bildung verbraucht wird. Die von OLIVIER[2]) hinsichtlich des Schicksals der Schwefelkörnchen in den Beggiatoazellen geäußerte Meinung darf wohl durch die Experimentaluntersuchungen WINOGRADSKYS als widerlegt betrachtet werden. YEGOUNOW[3]) hat uns mit Spirillen bekannt gemacht, welche in ungeheuren Mengen die H_2S-reichen Tiefenregionen des schwarzen Meeres bewohnen, und die sich in ihren Stoffwechselvorgängen anscheinend eng an die Verhältnisse der Beggiatoen anschließen.

Gelöster Schwefelwasserstoff besitzt eine Wärmetönung von $+9{,}4$ großen Kalorien; gelöste Schwefelsäure eine solche von $+71{,}8$ Kal. Demnach kann bei der Oxydation von H_2S zu H_2SO_4 eine Wärmemenge von 62,4 Kal. pro Grammmolekül den Bakterien verfügbar werden.

NATHANSOHN[4]) fand im Golfe von Neapel andere Bakterien, deren Stoffwechsel zum Schwefel in Beziehung steht, und die im Gegensatze zu den Beggiatoen, mit denen sie vergesellschaftet vorzukommen scheinen, keine Schwefelkörnchen in ihren Zellen führen. Sie wuchsen auf Agarnährboden, der mit Seewasser und 0,1—1 Proz. Natriumthiosulfat hergestellt war, ohne weiteren Zusatz organischer Nährstoffe. NATHANSOHN nimmt an, daß diese (übrigens noch nicht näher morphologisch charakterisierten) Bakterien die Thioschwefelsäure $SO_2\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ zu Tetrathionsäure $\left.\begin{matrix}HSO_3\\HSO_3\end{matrix}\right\rangle S_2$ oxydieren, und daß dieser Oxydationsprozeß bei jenen Mikroben die Verbrennung organischer Materialien vertrete. Übrigens sind diese Schwefelbakterien nach den Angaben ihres Entdeckers auch imstande, die Kohlensäure ihres Mediums und der atmosphärischen Luft zu assimilieren. Doch halte ich noch nicht alle Fragen auf diesem Gebiete für abgeschlossen. Bezüglich der Schwefelverbindungen, welche den NATHANSOHNschen Bakterien in der Natur zur Verfügung stehen, ist noch nicht genügendes Material mitgeteilt. Möglich ist es, daß die bei Einwirkung von Sauerstoff auf Sulfide auch in der Natur gewiß entstehenden kleinen Mengen von Thioschwefelsäure hierbei eine Rolle spielen, doch ist noch zu zeigen, ob ausreichende Mengen Thioschwefelsäure den Bakterien zur Verfügung stehen. Es ist übrigens auch fest-

1) G. NADSON, Bull. jard. bot. Pétersbourg, Tome III, p. 99 (1903). — 2) L. OLIVIER, Compt. rend., Tome CVI, p. 1806 (1888). — 3) M. YÉGOUNOW, Arch. sc. biol. Pétersbourg, Tome III, p. 381 (1895); Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 778; L. SILBERBERG u. M. WEINBERG, Kochs Jahresber. Gärungsorg., Bd. XII (1901), p. 104; W. P. ANIKIN, Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 784. Ferner MIYOSHI, Journ. Coll. Scienc. Tokyo, Vol. X (1897), p. 143. — 4) A. NATHANSOHN, Mitteil. zoolog. Stat. Neapel, Bd. XV, Heft 4 (1902).

zustellen, ob Thiosulfat im Stoffwechsel der Beggiatoen ein intermediäres Produkt darstellt.

Mit einem zweiten interessanten Falle, in welchem durch Mikroben anorganisches Material mit Hilfe des Luftsauerstoffes verbrannt wird, hat uns WINOGRADSKY[1]) durch seine Studien über Eisenbakterien bekannt gemacht. Die Leptothrix ochracea (zweifelsohne auch viele andere Eisenhydroxyd in ihren Gallertscheiden speichernden Fadenbakterien) oxydiert das Ferrokarbonat der Eisenquellen zu Ferrisalz, welches unter Bildung von Eisenhydroxyd zerfällt. Unentbehrlich ist für diese Mikroben der Zutritt freien Sauerstoffes sowie die Darbietung von kohlensaurem Eisenoxydul. So wie die Schwefelbakterien, so verbrauchen die Eisenbakterien ebenfalls nur äußerst wenig kohlenstoffhaltiges Nährmaterial. Die physiologische Bearbeitung der Eisenbakterien kann aber durchaus noch nicht als abgeschlossen gelten. Die späteren Mitteilungen über solche Mikroben, wie jene von MIYOSHI, GASPERINI, O. ADLER[2]) haben auf die morphologische Kennzeichnung der verschiedenen Formen solcher Bakterien das Hauptgewicht gelegt.

WINOGRADSKY hat darauf aufmerksam gemacht, daß wahrscheinlich die natürlichen Raseneisensteinlager in ihrer Entstehung mit Eisenbakterien und ihrer Tätigkeit zusammenhängen. Die Einwände, welche MOLISCH[3]) gegen diese Hypothese gemacht hat, halte ich nicht für stichhaltig, da man auf den Mangel an nachweisbaren Bakterien in solchen Raseneisensteinen kaum eine sichere Negation der Vermutung WINOGRADSKYS begründen kann.

Einige Widersprüche in den Angaben von MOLISCH über Eisenbakterien gegenüber den Resultaten von WINOGRADSKY sind übrigens noch aufzuklären. MOLISCH wies nach, daß auch Manganhydroxyd sich in der Gallerte von Leptothrix ochracea einlagern läßt; ebensolche Angaben finden sich bei ADLER. WINOGRADSKY berichtet über gleiche Versuche nicht. Da MOLISCH fand, daß für seine „Eisenbakterien" die Gegenwart von Eisenoxydulkarbonat nicht unbedingt zum Leben nötig war, so entsteht die Frage, ob beide Autoren mit demselben Material gearbeitet haben; die Entscheidung würde von den bisher noch nicht gelungenen Reinkulturen der „Eisenbakterien" abhängen.

Der Wärmewert für Eisenhydrooxydul (fest) beträgt 69 Kal.; für Eisenhydroxyd 193 Kal., woraus sich Anhaltspunkte für die Quantität der bei Oxydation von Oxydulsalz zur Verfügung stehenden Energie ergeben.

WINOGRADSKYS Nitritbildner (Nitrosomonas, Nitrosococcus) und Nitratbildner (Nitrobacter) wären endlich die letzten Organismenformen, welche anorganisches Material veratmen. Wir haben diese Mikroben bereits an anderer Stelle einer eingehenden Betrachtung gewürdigt (p. 117), und wollen nur bemerken, daß sie ihrer Betriebsenergiegewinnung nach sich den hier besprochenen Vorkommnissen ebenfalls anreihen lassen. Sie sind der Oxydation von Ammoniak resp. salpetriger Säure streng angepaßt, vermögen nach OMELIANSKI[4]) weder schweflige noch phosphorige Säure zu oxydieren, und können die Gegenwart organischer Verbindungen nur schlecht vertragen.

1) WINOGRADSKY, Bot. Ztg., 1888, p. 261. — 2) MIYOSHI, Journ. Coll. Scienc. Tokyo, Vol. X, p. 139 (1897); G. GASPERINI, Annali d'Igiene sperim., Vol. IX, p. 1 (1899); O. ADLER, Centr. f. Bakt. (II), Bd. XI, p. 215 (1903); B. SCHORLER, ibid., Bd. XII, p. 681 (1904); W. RULLMANN, Lafars Handbuch der techn. Mykolog., Bd. III, p. 193 (1904). — 3) H. MOLISCH, Die Pflanze u. d. Eisen, Jena 1892, p. 60 ff. — 4) OMELIANSKI, Centr. Bakt. (II), Bd. IX, p. 63 (1902).

§ 9.

Kohlenstoffverbindungen als Substrat der Sauerstoffatmung.

Zucker und Kohlenhydrate: Oxydationen ohne Spaltung des Zuckermoleküls.

Zucker und Kohlenhydrate sind als physiologisches Verbrennungsmaterial auf das beste geeignet. Sie enthalten H und O im Verhältnisse des Wassers, sind reich an Hydroxylgruppen, wie an Kohlenstoff, und erfordern eine relativ geringe Sauerstoffzufuhr bei ihrer Oxydation. Ihr hoher Kohlenstoffgehalt bedingt einen hohen Wärmewert.

Nachstehend sind die Wärmewerte bei der vollständigen Oxydation der wichtigsten Zucker und Kohlenhydrate in Kalorien pro 1 g Substanz, sowie pro 1 Mol Substanz zusammengestellt:

Zuckerart	Kalor. pro 1 g	Kalor. pro 1 Mol	
Arabinose	3722,0	558,3	
Xylose	3746,0	561,9	
Fucose	4340,9	711,9	
Rhamnose	3909,2	711,5	
Sorbose	3714,5	668,6	
Galaktose	3721,5	669,9	
Dextrose	3742,6	673,7	
Fruktose	3755,0	675,9	
Glukoheptose	3732,8	783,9	
Trehalose	3947,0	1349,9	
Maltose	3549,3	1350,7	
Saccharose	3955,2	1352,7	
Raffinose	3928	1979,7	
Melitriose	3399,1	2019,1	
Dextran	4112,3	666,2	1 Molekül = $C_6H_{10}O_5$ angenommen
Stärke	4164,0	675,6	
Dextrin	4180,4	667,2	
Cellulose	4185,4	678,0	
Inulin	4070,0	659,3	

Unser Interesse beanspruchen nun zunächst jene Oxydationen der Zuckerarten und Zuckeralkohole, welche unter Intaktbleiben des Zuckermoleküls verlaufen, daher einen relativ kleinen Teil der durch Zuckeroxydation verfügbar werdenden Energie ergeben. Man kennt von diesen interessanten biochemischen Prozessen bislang nur solche, welche von Bakterien herrühren.

Der erste einschlägige Fall, den man kennen lernte, war die 1880 von BOUTROUX [1]) beobachtete Verarbeitung von Traubenzucker zu Glukonsäure: die einfachste am Zuckermolekül ausführbare Oxydation. Anfangs schrieb BOUTROUX diese Wirkung dem Mycoderma aceti zu, gab aber später einen „Micrococcus oblongus", den er von Früchten isolierte, als Erreger dieser „Glukonsäuregärung" an. In Reinkultur ist dieser Mikrobe aber anscheinend noch nicht bekannt; vielleicht ist er den Essigbakterien nahestehend. Die entstehende Glukonsäure war von d-Glukonsäure ver-

1) L. BOUTROUX, Compt. rend., Tome XCI, p. 236 (1880); Just bot. Jahresber., 1882, Bd. I, p. 178.

schieden, und wurde als Zymoglukonsäure bezeichnet. Später gab BOUTROUX [1]) auch an, daß derselbe Mikrobe sowohl Zucker als auch die Glukonsäure in eine Oxyglukonsäure überführen könne; doch dürfte es sich wohl um eine differente Bakterienspecies hierbei handeln.

BROWN [2]) stellte sodann fest, daß Bact. aceti eine Reihe analoger Oxydationen auszuführen vermag. Es oxydiert Mannit zu Fruktose, aber auch Glykol zu Glykolsäure. Glyzerin verbrennt es zu Kohlensäure und Wasser, Erythrit und Dulcit aber greift es nicht an, ebenso nicht Sorbit, wie SEIFERT [3]) angibt, welcher ebenfalls die Oxydation von Mannit zu Lävulose durch Bacterium aceti beobachtete. Besonders interessant war das Studium dieser Oxydationen bei dem nahestehenden Bact. xylinum. Auch dieses oxydiert, wie VINCENT und DELACHANAL [4]) fanden, auf peptonhaltiger Mannitlösung kultiviert den Mannit zu d-Fruktose. Mit Bact. xylinum ist auch das „Sorbosebakterium", mit dem BERTRAND [5]) arbeitete, identisch. Der letztgenannte Forscher beobachtete eine Reihe bemerkenswerter Oxydationen durch diesen Mikroben; derselbe führt Glyzerin in Dioxyaceton über; Glyzerinaldehyd wird hierbei nicht gebildet; aus Erythrit wird Erythrose formiert; Xylose wird langsam in Xylonsäure oxydiert, die größtenteils in Laktonform vorgefunden wurde. Ebenso werden oxydiert Arabit und Arabinose, Perseit, Volemit, Dextrose, Galaktose, und auch Sorbit zu Sorbose. Auf Glykol, Xylit und Dulcit wirkte das Bact. xylinum nicht ein. Die Angabe von MATROT [6]), daß auch Mycoderma vini Sorbit zu Sorbose oxydiert, trifft nach BERTRAND nicht zu; es verbrennt ihn vollständig zu Kohlensäure und Wasser. HENNEBERG [7]) fand auch bei Bact. oxydans die erwähnte Oxydation von Mannit (in 1-proz. Lösung); Dulcit wird hier nicht oxydiert. PÉRÉ [8]) teilte sodann bezüglich fernerstehender Bakterienformen ähnliche Oxydationsprozesse mit. Tyrothrix tenuis und Bacillus mesentericus vulgatus sollen auf Mannitnährboden d-Mannose bilden; auf Glyzerin entsteht vielleicht Glyzerose. Bac. subtilis bildet nach PÉRÉ aus Mannit wahrscheinlich d-Fruktose. Wenn auch manche der hier aufgezählten Bakterienformen kräftig Äthylalkohol zu Essigsäure oxydieren und zu den „Essigbakterien" zu zählen sind, wie Bact. xylinum und aceti, so muß die Wirkung auf Hexosen nicht mit der Wirkung auf Äthylalkohol parallel gehen. Wenigstens gab SAZERAC [9]) an, daß eine von ihm isolierte Mikrobenart wohl Sorbit kräftig oxydiert, Äthylalkohol jedoch nur schwierig angreift. Vielleicht ist daher die Oxydase der Essigbakterien von dem hypothetischen Oxydationsenzym der Sorbosebildner verschieden.

Über die relative Wichtigkeit dieser gleichfalls den „Atmungsvorgängen" wohl beizuordnenden Oxydationen gegenüber der vollstän-

1) BOUTROUX, Compt. rend., Tome CII, p. 924 (1886); Ann. Inst. Pasteur, Tome II, p. 308 (1887); Compt. rend., Tome CXXVII, p. 1224 (1898); Tome CXI, p. 185 (1890). — 2) A. BROWN, Journ. chem. soc., 1887, Vol. I, p. 638. — 3) W. SEIFERT, Centr. Bakt. (II), Bd. III, p. 337 (1897). — 4) C. VINCENT u. DELACHANAL, Compt. rend., Tome CXXV, p. 716 (1897). — 5) G. BERTRAND, Compt. rend., Tome CXXVI, p. 653, 762, 842, 984 (1898); Tome CXXVII, p. 124, 728; Tome CXXII, p. 900 (1896); Bull. soc. chim. (3), Tome XIX, p. 302, 347 (1898); Ann. Inst. Pasteur, Tome XII, p. 385 (1898); Compt. rend., Tome CXXX, p. 1330 (1900); Ann. chim. phys. (8), Tome III, p. 181 (1904). — 6) A. MATROT, Compt. rend., Tome CXXV, p. 874 (1897). — 7) W. HENNEBERG, Centr. Bakt. (II), Bd. IV, p. 20 (1898). — 8) A. PÉRÉ, Ann. Inst. Pasteur, Tome X, p. 417 (1896). — 9) R. SAZERAC, Compt. rend., Tome CXXXIX, p. 90 (1904). Über die in Rede stehenden Erscheinungen vgl. auch das Sammelreferat von O. EMMERLING, Biochem. Centr., Bd. II, No. 12 (1904).

digen Zuckerverbrennung, die den in Rede stehenden Mikroben wohl sicher ausführbar ist, fehlen noch genaue Feststellungen. Unmöglich ist es nicht, daß vollständige und unvollständige Oxydationen unter bestimmten Bedingungen einander vertreten.

Eine wichtige Zwischenstufe zwischen den nun zu besprechenden Spaltungen des Zuckers in Oxydationsvorgängen würde die von PÉRÉ angegebene Bildung von Glyzerose bei Darreichung von Glukose an Tyrothrix und Bac. mesentericus vulgatus sein. Diese Befunde bedürfen einer bestätigenden Nachuntersuchung.

§ 10.

Produkte unvollständiger Oxydation des Zuckers unter gleichzeitiger Spaltung des Zuckermoleküls. Bildung organischer Säuren.

Die chemische Erfahrung lehrt, daß die Hexosen ohne Zertrümmerung ihres Moleküls bei ihrer Oxydation Glukonsäuren (Hexonsäuren) liefern, weiterhin Zuckersäuren resp. Schleimsäure; daß aber bei der weiteren Oxydation bereits Zerfall eintritt und zunächst vor allem Oxalsäure und Traubensäure, oder Weinsäure, entstehen. Diese Säuren, mit den nahestehenden Säuren (Apfelsäure, Zitronensäure u. a.) finden sich nun ganz allgemein im Pflanzenreiche als Körperbestandteile vor, und es liegt nahe, an einen Ursprung derselben aus Zucker zu denken. Für eine Reihe von Erfahrungen ist denn auch dieser Zusammenhang bestimmt erwiesen oder wenigstens sehr wahrscheinlich gemacht. Doch kommen gewiß noch viele andere Bildungsarten der Pflanzensäuren in Betracht, wie ja besonders die Oxalsäure bei verschiedenartigen Umsetzungen im Organismus entstehen kann, und entstehen muß. Dessenungeachtet lassen es viele Gründe als empfehlenswert erscheinen, ein Gesamtbild von der Rolle der Pflanzensäuren im Leben der Gewächse gerade an dieser Stelle des Buches einzufügen.

§ 11.

Die Oxalsäure.

Vermöge ihrer Eigenschaften mit Kalk und Magnesia gut kristallisierende, schwerlösliche Salze zu bilden, ist die Oxalsäure in Pflanzenzellen sehr leicht nachweisbar; und da sie sehr verbreitet im Stoffwechsel entsteht, so haben diese äußerlichen Momente frühzeitig die Aufmerksamkeit auf jene Säure in physiologischer Hinsicht gelenkt. Im Sauerklee, von dem sie ihren Namen erhalten hat, sowie in Rumex war sie schon den Chemikern des 17. Jahrhunderts als „Kleesäure“ wohlbekannt. 1776 erhielt sie SCHEELE zuerst künstlich als Produkt der Oxydation von Zucker mit Salpetersäure; BERGMANN, welcher diese Versuche veröffentlichte, nannte die Säure „Zuckersäure“; 1785 zeigte aber SCHEELE die Identität derselben mit Kleesäure. In demselben Jahre wurde die Natur des oxalsauren Kalkes aus Rhabarberwurzel („Rhabarbererde“) durch SCHEELE [1]) aufgeklärt; noch 1774 hatte MODEL diesen Stoff für schwefelsauren Kalk gehalten, SCHEELE zeigte nun, daß die Rhabarbererde aus „Sauerkleesalz“ und Kalk bestehe. Er lehrte

1) SCHEELE, Crells Ann., 1785, Bd. I, p. 19.

Methoden zur Aufsuchung der Rhabarbererde [1]) und ihr weitverbreitetes Vorkommen in Wurzeln und Rinden [2]). Mikroskopisch hatte schon MALPIGHI [3]) die Oxalatdrusen in Laubblättern wahrgenommen und hatte dieselben abgebildet. CANDOLLE nannte die bekannten Kristallbündel der Monokotyledonen „Raphiden". Daß die in Pflanzen so weit verbreiteten kristallinischen Ablagerungen aber meist aus Calciumoxalat bestehen, haben zuerst C. SCHMIDT, BAYLEY und PAYEN [4]) ausgesprochen. Ältere Angaben finden sich in den Lehrbüchern der Pflanzenphysiologie von TREVIRANUS und von MEYEN zusammengestellt [5]).

Das Vorkommen von Calciumoxalat in Aleuronkörnern entdeckte RADLKOFER [6]); später teilten TSCHIRCH, PFEFFER, KOHL, LÜDTKE [7]) hierüber Befunde mit.

Auch in Zellmembranen findet sich Calciumoxalat kristallinisch eingelagert, so sehr verbreitet z. B. bei Gymnospermen und Nyctaginaceen, worüber die Angaben bei KOHL [8]), HEIMERL und H. K. MÜLLER [9]) einzusehen sind. Die von Zellhaut umhüllten, an Balken aufgehängten Oxalatdrusen im Innern von Zellen pflegt man als „ROSANOFFsche Drusen" oder Kalkoxalattaschen zu bezeichnen [10]).

Auch bei Thallophyten ist Vorkommen von Calciumoxalat sehr gewöhnlich in mannigfaltigen Formen, doch immerhin weniger allgemein als bei höheren Pflanzen.

Über Calciumoxalat bei Algen sind die Angaben von KLEIN, WORONIN, LEITGEB, KOHL [11]) zu vergleichen. Beispiele für Vorkommen sind Vaucheria, Spirogyra, Halimeda Tuna, Einlagerungen in der Zellmembran von Acetabularia mediterranea.

Die Literatur über Calciumoxalat bei Pilzen findet sich zusammengetragen bei BARY, KOHL, ZOPF [12]). Bei Pilzen ist oxalsaurer Kalk sehr allgemein zu finden. Auffallende Vorkommnisse bieten die großen, in kugelförmigen Hyphenerweiterungen enthaltenen Oxalatsphärite von Phallus caninus; erwähnt sei auch, daß bei vielen Hymenomyceten in die Zellmembranen eingelagertes Calciumoxalat vorkommt, wovon PATOUILLARD [13]) zahlreiche Vorkommnisse namhaft gemacht hat. Auf ana-

---

1) SCHEELE, Crells Ann., 1785, Bd. II, p. 513. — 2) SCHEELE, Crells Ann., 1786, Bd. I, p. 439. — 3) M. MALPIGHI, Opera omn. Londini, 1686 (Folio), Anatome pl. I, p. 36, Tafel 20, Fig. 106 E.; ferner LEEUWENHOEK, Opera, Tom. II, p. 423. — 4) C. SCHMIDT, Entwurf einer allg. Untersuchungsmeth. d. Säfte u. Exkrete d. tier. Org. (1846), p. 64; BAYLEY, Berzelius' Jahresber., Bd. XXVI, p. 417 (1847); PAYEN, Mémoir. pres. par div. savants, Tome IX, p. 90 (1846). — 5) TREVIRANUS, Physiologie (1835), Bd. I, p. 45; MEYEN, Neues Syst. d. Pflanzenphysiologie, Bd. I, p. 212 (1837). — 6) RADLKOFER, zit. bei HOLZNER, Flora 1867, p. 497. — 7) TSCHIRCH, Sitz.-Ber. Ges. naturforsch. Freunde Berlin, 1887, No. 4, p. 52; Bot. Cent., Bd. XXXI, p. 223 (1887); PFEFFER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. VIII, p. 429; KOHL, Kalksalze u. Kieselsäure i. d. Pflanzen (1889), p. 61; LÜDTKE, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXI, p. 62 (1890). — 8) KOHL, l. c., p. 71. Auch MOLISCH, Österr. bot. Zeitschr., 1882, p. 382; RADLKOFER, Just bot. Jahresber., 1882, Bd. I, p. 423; HEIMERL, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. XCIII (I), p. 231 (1886). — 9) HANS K. MÜLLER, Dissert. Leipzig, 1890; Bot. Centr., Bd. LIII, p. 111 (1893). — 10) Vgl. ROSANOFF, Bot. Ztg., 1867, p. 41; KOHL, l. c., p. 80; J. WITTLIN, Bot. Centr., Bd. LXVII, p. 33 (1896); ferner PENZIG, Bot. Centr., Bd. I, p. 208 (1880). — 11) J. KLEIN, Flora 1877, p. 315; POULSEN, Flora 1877, p. 45; BUSCAGLIONI, Malpighia, Vol. IX, X (1896—97); WORONIN, Bot. Ztg., 1880, p. 427; LEITGEB, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. XCVI (I), p. 13 (1888); KOHL, l. c., p. 64 und Bot. Centr., Bd. XLIV, p. 137 (1890). — 12) DE BARY, Vergleich. Morphol. u. Biolog. d. Pilze (1884), p. 11; KOHL, l. c., p. 65; ZOPF, Schenks Handbuch d. Botanik, Bd. IV, p. 398 (1890); J. TOPIN, Bot. Centr., Bd. XCV, p. 160 (1904). — 13) N. PATOUILLARD, Rév. mycol., Tome IV, p. 208, 87, 213 (1882); Tome V, p. 167 (1883); Journ. de Micrograph., Tome VIII, p. 38 (1884). Auch PLOWRIGHT, Bull. soc. myc. France, 1898, p. 13.

lytischem Wege wies schon 1804 BOUILLON-LAGRANGE[1]) in Polyporus officinalis und igniarius Oxalsäure nach. Daß im Zellsafte vieler Pilze gelöste oxalsaure Salze (Kalisalz?) vorkommen, haben HAMLETH und PLOWRIGHT, sowie TRIPIER[2]) gezeigt.

Die enormen Massen von oxalsaurem Kalk, die manche Flechten enthalten, fielen bereits BRACONNOT[3]) auf, welcher in Pertusaria communis 47 Proz., in Chlorangium Jusuffii über 65 Proz. der Trockensubstanz an Calciumoxalat nachwies. GOEBEL[4]) fand in Lecanora esculenta 66 Proz. oxalsauren Kalkes, was in neuerer Zeit durch ERRERA[5]) bestätigt wurde. Nach SLATER[6]) führen die Flechten auch lösliche saure Oxalate.

Auffallenderweise scheint in Laub- und Lebermoosen Ablagerung von oxalsaurem Kalk zu fehlen. Auch KOHL[7]) suchte danach vergeblich.

In Farnen ist hingegen oxalsaurer Kalk kein seltenes Vorkommnis; hierüber sind Angaben von MONTEVERDE[8]) (Marattiaceae) und besonders von POIRAULT[9]) zu vergleichen.

Einzelne monokotyledone Gruppen werden als selten oxalathaltig angegeben, doch konnte MONTEVERDE[10]) auch bei den sonst als oxalatarm bezeichneten Gramineen in sehr zahlreichen Fällen Oxalat nachweisen. KOHL[11]) nennt unter den nicht Kalkoxalat führenden Gruppen die Cyperaceen, Najadaceen und Lemnaceen. Bei den Dikotyledonen fehlt, soweit die Erfahrungen reichen, Oxalat nur den Orobanchaceen, sowie den meisten Rhinantaceen und Lentibulariaceen (KOHL). Am meisten oxalsaurer Kalk pflegt in den Laubblättern abgelagert zu sein. BORODIN[12]) unterschied hinsichtlich der anatomischen Verteilung der Kristalle diffuse und „differenzierte" Ablagerung von Calciumoxalat. In den sekundären Leptomschichten, Borken, hier und da auch im Holze, ist meist reichlich Oxalat abgelagert. Bei Quillaja Saponaria sind die Kristalle als zahlreiche glitzernde Stellen mit freiem Auge sichtbar. Auch die Samenschale enthält in einzelnen Fällen, wie bei Leguminosen, Papaver, reichlich oxalsauren Kalk[13]). Sogar im Embryo wird Oxalat nicht selten gefunden, wie bei Palmen und Convolvulaceen [MICHEELS, CZAPEK[14])] und Leguminosen [CALDARERA[15])].

Der oxalsaure Kalk findet sich in einer großen Reihe kristallographisch unterscheidbarer Formen, die bei KOHL (l. c., p. 16) zusammengestellt sind. Die Formen gehören entweder dem tetragonalen oder dem monoklinen System an; zu dem ersteren gehören die bekannten oktaederähnlichen Kristalle, zu den letzteren die Raphiden. Die vielfach vorkommenden stachelkugelartigen Drusen können tetragonaler oder monokliner Natur sein. Das „kryptokristallinische Kalkoxalat" („Kristallsand", „sable tétraédrique" nach VESQUE), wie es bei Rubiaceen und

---

1) BOUILLON-LAGRANGE, Ann. de chim., Tome LI, p. 75 (1804). — 2) W. M. HAMLETH u. CH. B. PLOWRIGHT. Chem. News, Vol. XXXVI, p. 93 (1877); F. M. TRIPIER, Journ. de pharm., Tome XXIV, p. 638. Auch FRITSCH, Arch. Pharm., 1889, p. 193. — 3) BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2), Tome XXVIII, p. 318 (1825). — 4) FR. GOEBEL, Schweigg. Journ., Bd. LX, p. 393 (1830). — 5) ERRERA, Bull. Ac. roy. Belg. (3), Tome XXVI, No. 7 (1893). — 6) SLATER, Chem. Gazz., 1856, p. 130. — 7) KOHL, l. c. (1889), p. 65. — 8) N. MONTEVERDE, Just bot. Jahresber., 1889, Bd. I, p. 725. — 9) POIRAULT, Journ. de Bot., Tome VII, p. 72 (1893); Ann. sc. nat. (7), Tome XVIII, p. 113 (1893). — 10) N. A. MONTEVERDE, Bot. Centr., Bd. XLIII, p. 327 (1890); Just bot. Jahresber., 1886, Bd. I, p. 277. — 11) KOHL, l. c. — 12) J. BORODIN, Bot. Centr., Bd. L, p. 51 (1892); Bd. LIV, p. 210 (1893). — 13) Vgl. HOLFERT, Flora 1890. — 14) MICHEELS, Bull. Acad. roy. Belg. (3), Tome XXII, p. 391 (1891); F. CZAPEK, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 1893. — 15) CALDARERA, Just bot. Jahresber., 1898, Bd. II, p. 221.

Solanaceen in besonderen Zellen häufig vorkommt, ist monoklin[1]). Wie zuerst SOUCHAY und LENSSEN[2]) fanden, enthält tetragonales Calciumoxalat 6 Äquivalente, das monokline 2 Äqu. Kristallwasser. Ihre Behauptung, daß das erstere bei langsamer, das letztere bei rascher Ausscheidung entstehe, hat sich mindestens in dieser bestimmten Form nicht bestätigen lassen. Die Versuche von VESQUE, KNY und KOHL[3]) lassen eine Entscheidung in dieser Frage noch nicht zu.

Magnesiumoxalat tritt nach MONTEVERDE[4]) in Form stark doppeltbrechender, radialstreifiger Sphärite oder unregelmäßiger Aggregate fast in jeder Zelle der Epidermis trockener Blätter bei zahlreichen Paniceen auf, seltener in Mesophyllzellen. Bei Setaria viridis und anderen wurde es auch in frischen Blättern gefunden. Die Verhältnisse der Verteilung und die zeitliche Folge des Auftretens sind dieselben wie beim Calciumoxalat, doch beginnt die Ablagerung des Magnesiumoxalates beträchtlich später.

Als Erkennungsmerkmale für oxalsauren Kalk werden gewöhnlich folgende benützt: die Unlöslichkeit in konzentrierter Essigsäure, die Löslichkeit in verdünnten Mineralsäuren (HCl, HNO_3, H_2SO_4), die Ausscheidung von Gipsnadeln nach Auflösen der Kristalle in Schwefelsäure, und der Übergang in Calciumkarbonat beim Glühen. Absolut sichere Gewähr gegen Verwechslung mit anderen organischsauren Kalksalzen ist aber meiner Meinung nach durch diese Reaktionen nicht gegeben, und vielfach mögen Ca-Malat, Ca-Citrat, Ca-Tartrat und Oxalat verwechselt worden sein. Hier hat die chemische Analyse unbedingt die mikrochemischen Versuche zu kontrollieren.

Die Kristalle oxalsaurer Magnesia sind in heißem Wasser besser löslich als das Kalksalz, geben nach der Lösung in Schwefelsäure keine Gipskristalle, liefern mit Gipslösung Kristalle von Kalkoxalat, und endlich lassen sich durch Zusatz von Natriumphosphat, Chlorammonium und Ammoniak die bekannten Ammoniakmagnesiumphosphatkristalle herstellen.

Als saures Kaliumsalz im Zellsafte gelöst findet sich Oxalsäure in vielen Oxalis- und Rumexarten, in Rheumblättern, Spinacia oleracea, Geranium acetosum L., Phytolacca decandra, Atropa Belladonna, im Bläscheninhalte der Trichome von Mesembryanthemum crystallinum [VOELCKER[5])]; als lösliches Natronsalz in Salicornia und Salsola. Übrigens ist gelöstes Alkalioxalat sicher weit verbreitet, denn GIESSLER[6]) konnte durch Injektion von Pflanzenteilen mit konzentrierter Calciumchloridlösung viel Kalkoxalatkristalle in Zellen nachweisen, die sonst im normalen Leben keine Oxalatausscheidungen besitzen: am meisten in den peripheren Geweben, wenig in unterirdischen Teilen. Durch Kochen der Keimlinge von Convolvulaceen erhält man in den Milchröhren Niederschläge von oxalsaurem Kalk, indem die löslichen Kalksalze und Oxalate durch Diffusion in den getöteten Zellen zusammenkommen [CZAPEK[7])]. Nicht zu bezweifeln ist wohl auch, daß geringe Mengen oxalsauren

1) Vgl. KOHL, l. c., p. 34; G. ARCANGELI, Bot. Centr., Bd. L, p. 82 (1892). 2) A. SOUCHAY u. E. LENSSEN, Lieb. Ann., Bd. C, p. 322 (1856). — 3) VESQUE, Compt. rend., Tome LXXVIII, p. 749; Ann. sc. nat., Tome XIX, p. 300 (1874); L. KNY, Ber. bot. Ges., Bd. V, p. 387 (1887); L. KOHL, l. c. (1889), p. 26. — 4) N. A. MONTEVERDE, Bot. Centr., Bd. XLIII, p. 329 (1890). — 5) A. VOELCKER, Journ. prakt. Chem., Bd. L, p. 240 (1850). — 6) R. GIESSLER, Jenaische Ztg. f. Naturwiss., Bd. XXVII, N. F. Bd. XX, p. 344 (1893). — 7) F. CZAPEK, Sitz.-Ber. Wien. Akad. (1894).

Kalkes in der Pflanze gelöst vorkommen, worüber Angaben von WAHRLICH, WEHMER und BELZUNG[1]) zu vergleichen sind. Zweifelhaft erscheint mir das von SCHMIEDER[2]) angegebene Vorkommen von oxalsaurem Eisen in Polyporus officinalis.

Freie Oxalsäure könnte in geringen Mengen wohl vorkommen, doch ist sie nirgends sicher nachgewiesen. ROCHLEDER gab an, daß die männlichen Kätzchen von Juglans regia viel freie Oxalsäure enthalten. Freie Oxalsäure findet sich nach BOUSSINGAULT[3]) in den Haaren von Cicer arietinum. Übrigens treten diese Gesichtspunkte in den Hintergrund, wenn man bedenkt, daß die Salze der Oxalsäure unter allen organisch sauren Salzen, welche in der Pflanze vorkommen, weitaus am stärksten elektrolytisch dissoziiert sind und bei Gegenwart von erheblichen Mengen saurer Oxalate, wie sie oft zu konstatieren ist, die Konzentration an freien Wasserstoffionen infolgedessen keine geringe ist. Im Lichte der Dissoziationshypothese haben natürlich auch die Darlegungen von EMMERLING[4]) an Aktualität verloren, welche dartun sollten, daß Oxalsäure aus gelösten Nitraten Salpetersäure frei zu machen imstande sei. Wir fassen diese Erscheinungen allgemein als Wirkungen der erheblichen Konzentration an freien Wasserstoffionen in Lösungen von Oxalsäure und sauren Oxalaten auf.

Zur Bestimmung der Oxalsäure kochten BERTHELOT und ANDRÉ[5]) das zerkleinerte Pflanzenmaterial mit sehr verdünnter Salzsäure aus, machten das filtrierte Extrakt mit Ammoniak alkalisch, fügten Essigsäure zu und fällten die Oxalsäure mit Calciumacetat gänzlich aus. Der Niederschlag wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Ammoniak nochmals gefällt. Das weitere Verfahren kann nun entweder das gewöhnliche, in den Handbüchern der analytischen Chemie zu ersehende Verfahren der Wägung des Calciumoxalates als geglühtes CaO sein, oder man kocht, wie es BERTHELOT und ANDRÉ taten, die Fällung mit Schwefelsäure, treibt das gebildete Kohlenoxyd mit Kohlensäure aus und bestimmt das CO durch Absorption mit Cu_2Cl_2 in salzsäurehaltiger Lösung.

Im Sauerampfer fand FLEURY[6]) 1,11 Proz. der Frischsubstanz der grünen Teile an Oxalsäure. OTTO[7]) fand in den Blattstielen blühender Rheumarten (Mitte Mai) an löslichen Oxalaten als freie Oxalsäure berechnet, im Mittel 0,228 Proz.; später erhöhte sich der Gehalt an Oxalsäure bis auf 0,32 Proz. Rheum nutans war von den untersuchten Arten am reichsten an Oxalsäure. Auch nach den früheren Feststellungen von BERTHELOT und ANDRÉ[8]) ist der Gehalt an Oxalsäure bei verschiedenen Pflanzen (Rumex, Amarantus caudatus, Mesembryanthemum) bis zum Sommer steigend, nimmt aber später im September wieder ab. Die Blätter wurden in allen Fällen am oxalsäurereichsten von den Organen der höheren Pflanzen befunden. Frische Runkelrübenblätter sollen nach A. MÜLLER[9]) 4 Proz. Oxalsäure, hiervon $^1/_3$ gelöst,

1) H. WAHRLICH, Bot. Centr., Bd. LIII, p. 113 (1893); C. WEHMER, Landw. Versuchst., Bd. XL, p. 439 (1892); BELZUNG, Journ. de Botan., Tome VIII, p. 213 (1894). — 2) SCHMIEDER, Arch. Pharm., 1886. — 3) BOUSSINGAULT, Die Landwirtschaft etc. Deutsch v. GRAEGER, Bd. I, p. 191. — 4) A. EMMERLING, Ber. chem. Ges., Bd. V, p. 780 (1872). — 5) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CI, p. 354 (1885). — 6) G. FLEURY, Repert. Pharm. (3), Tome XI, p. 388 (1899). — 7) OTTO, Landw. Jahrb., Bd. XXIV, p. 273 (1895); Just bot. Jahresber., 1897, Bd. I, p. 151. — 8) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CII, p. 995, 1043 (1886); Ann. chim. phys. (6), Tome X (1887). — 9) A. MÜLLER, Centr. Agrik.-Chem., 1880, p. 236.

enthalten, was wohl zu hoch gegriffen sein dürfte. JANECEK[1]) bestimmte in der Futterrübe (Wurzel) 0,071 Proz. Oxalsäure, WEISBERG[2]) 0,065 Proz. lösliches und 0,062 Proz. unlösliches Oxalat. Nach SIEWERT[3]) enthalten Kartoffelknollen 0,017 Proz., Malzkeime 0,04—0,064 Proz. Oxalat. Äußerst oxalatreich sind, wie schon SCHLEIDEN[4]) hervorhob, die Cacteen. Pilocereus senilis enthält zwischen 80 und 90 Proz. der Trockensubstanz an Kalkoxalat, welches sich während des Lebens der Pflanze nach und nach ansammelt. Nach KRAUS[5]) sind andere Cacteen ebenfalls reich an Ca-Oxalat.

Wenn wir uns bei Untersuchung der Frage, wie die Oxalsäure im Pflanzenorganismus entsteht, zunächst der Bildung von Oxalsäure durch Bakterien zuwenden, so haben wir zu berichten, daß in Bakterienkulturen Oxalsäure durchaus kein seltenes und unter verschiedenen Ernährungsbedingungen auftretendes Produkt darstellt. SLATER[6]) beobachtete bei Bacillus corallinus auf Gelatine-Traubenzuckernährboden am Rande der rotgefärbten Kolonien Auftreten von Calciumoxalatkriställchen. ZOPF[7]) erkannte eine Anzahl von Essiggärungsbakterien: B. aceti, acetigenum, acetosum, Kützingianum, Pasteurianum, xylinum als Formen, welche auf Traubenzuckernährboden reichlich Oxalsäure bilden, niemals jedoch auf zuckerfreiem Substrate. Diese Versuche erweiterte sodann BANNING[8]), der noch für eine Reihe anderer Bakterien Oxalsäurebildung konstatierte. Unter keinen Bedingungen bildeten Oxalsäure Bacillus fluorescens liquefaciens, mycoides, subtilis; Micrococcus agilis und tetragenus, Sarcina aurantiaca, Spirillum volutans, Bact. coli commune, acidi lactici und lactis aërogenes, Streptococcus pyogenes und Staphylococcus pyogenes aureus. Bei den 15 untersuchten Oxalsäurebildnern war nur Dextrose allgemein zur Bildung der Säure geeignet, die übrigen Zuckerarten nicht in allen Fällen. Bemerkenswert ist die Angabe BANNINGS, daß manche Essigbakterien auch aus Äthylalkohol, Äthylenglykol, Glyzerin, Erythrit, Mannit, Essigsäure, Isobuttersäure, Milchsäure, Malonsäure, Brenzweinsäure, und alle Oxalsäurebildner aus Glykolsäure Oxalsäure bilden können. Negativ war die Nachsuche nach Oxalsäure in Kulturen auf Glykokoll, Leucin, Harnstoff und Tyrosin. Mithin kann Oxalsäure auch als Oxydationsprodukt einfacherer Kohlenstoffverbindungen, sei es direkt, wie es für Äthylalkohol $\begin{array}{c}CH_2OH\\|\\CH_3\end{array}$, Essigsäure $\begin{array}{c}CH_3\\|\\COOH\end{array}$ und Äthylenglykol $\begin{array}{c}CH_2OH\\|\\CH_2OH\end{array}$ beim Übergange in Oxalsäure: $\begin{array}{c}COOH\\|\\COOH\end{array}$ wahrscheinlich ist, sei es indirekt nach vorhergegangenen Spaltungen, wie bei Glyzerin, Isobuttersäure, von manchen Bakterien gebildet werden. Sie muß nicht immer aus Hexosen stammen. Zu prüfen wäre noch, ob Oxalsäure als intermediäres Produkt bei bakteriellen Stoffwechselprozessen entstehen kann. Doch werden nicht alle

1) G. JANECEK, Centr. Agrik.-Chem., 1880, p. 532. — 2) J. WEISBERG, Just. bot. Jahresber., 1894, Bd. I, p. 372. — 3) SIEWERT, Landw. Versuchst., Bd. XXVIII, p. 263 (1883). — 4) SCHLEIDEN, Mém. Acad. St. Pétersbourg (6), Tome IV (1839). — 5) G. KRAUS, Flora 1897, p. 65. — 6) C. SLATER, Quarterly Journ. Micr. Scienc., Vol. XXXII (1891). — 7) W. ZOPF, Ber. bot. Ges., Bd. XVIII, p. 32 (1900). — 8) F. BANNING, Centr. Bakt., Bd. VIII, p. 395 (1902).

Bakterien voraussichtlich imstande sein, die toxisch wirkende Oxalsäure in CO_2 und H_2O weiter zu spalten. Von den gewöhnlichen Bodenbakterien wird Oxalsäure nach VITALI[1]) nicht angegriffen. Es bleibt daher zweifelhaft, inwiefern Bakterien bei dem Verschwinden der erheblichen Mengen oxalsauren Kalkes, welche mit dem abfallenden Laube und Baumrinden dem Boden überliefert werden, im Laufe der Mineralisierung der Pflanzenreste beteiligt sind.

Sehr wichtig zum Verständnisse der biochemischen Rolle der Oxalsäure sind die Erfahrungen, welche bezüglich der Oxalsäurebildung in Pilzkulturen durch eine Reihe verschiedener Forscher gesammelt wurden. ZOPF[2]) hat uns mit einer Hefeart, dem Sacch. Hansenii bekannt gemacht, welche aus verschiedenen Zuckerarten und Kohlenhydraten keinen Äthylalkohol, wohl aber in reichlichem Maße Oxalsäure formiert. Diese Oxalsäurebildung ließ sich in Kultur der Hefe auf Galaktose, Traubenzucker, Rohrzucker, Milchzucker, Maltose, Dulcit, Mannit und auch Glyzerin sicherstellen; doch sind quantitative Angaben diesbezüglich nicht veröffentlicht. Man muß diese Hefe allerdings monatelang kultivieren, ehe auf den genannten Substraten reichlich Oxalsäure nachweisbar ist. Da bei der Zerstörung von Pflanzensäuren im Humifikationsprozeß im Boden nach BAILS[3]) Untersuchungen Sproßpilze eine wichtige Rolle spielen, liegt es nahe, an eine Zerstörung von Oxalsäure durch solche Organismen zu denken. Doch greifen nach BAIL diese Hefearten gerade die Oxalsäure und auch Zitronensäure nicht an.

Die Säure welche Mucor Rouxii in seinen Kulturen reichlich bildet, dürfte wohl zum größten Teile Oxalsäure sein[4]). Eine bekannte und allgemein nachweisbare Erscheinung ist die Bildung von Oxalsäure durch Schimmelpilze in zuckerhaltigen Nährlösungen. DE BARY[5]) befaßte sich mit der reichlichen Oxalsäurebildung durch Peziza sclerotiorum (Sclerotinia Libertiana Fuck.) und sprach bereits hiervon als von einer „Oxydationsgärung". Er erkannte auch, daß bei Kalkzusatz mehr Oxalsäure als in kalkfreien Substraten produziert wird. Schon früher sprach DUCLAUX[6]) die Oxalsäure als ein Produkt unvollständiger Oxydation des Zuckers an. Diese Auffassung ist aber besonders durch die trefflichen Untersuchungen von WEHMER[7]) sehr gefestigt worden. WEHMER zeigte, daß bei Aspergillus niger Fälle eintreten können, in welchen als Atmungsprodukt nicht vorwiegend Kohlensäure, sondern Oxalsäure entsteht; doch sind dies, wie WEHMER später[8]) mitteilte, inkonstante, in ihren Bedingungen noch nicht aufgehellte Befunde. Bei den quantitativen Untersuchungen über den Oxalsäurestoffwechsel muß man natürlich bedenken, daß die gefundenen Zahlen nicht der gesamten vom Pilz gebildeten Oxalsäure entsprechen müssen, weil ja ein Teil der Säure zu CO_2 und H_2O oder anderen Produkten umgewandelt worden sein kann. Aspergillus niger bildet übrigens nicht allein auf Zuckersubstrat, sondern auch bei Darreichung von Salzen organischer Säuren, von Albumosen, von Aminosäuren, weniger bei Darreichung von Glyzerin

---

1) D. VITALI. Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 47. — 2) W. ZOPF, Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 94 (1889). — 3) O. BAIL, Centr. f. Bakt. (II), Bd. VIII, p. 567 (1902). — 4) Vgl. CALMETTE, Ann. Inst. Pasteur, Tome VI, p. 604 (1892). Die Meinung von EIJKMAN, Centr. Bakt. (I), Bd. XVI, p. 97 (1894), daß es sich um Milchsäure handle, scheint mir nicht wahrscheinlich zu sein. — 5) DE BARY, Bot. Ztg., 1886, p. 400. — 6) DUCLAUX, Chimie biologique (Encyclop. chim., Tome IX), p. 219 [1883]. — 7) C. WEHMER, Bot. Ztg., 1891, p. 233 ff. — 8) WEHMER, Centr. Bakt. (II), Bd. III, p. 102 (1897).

und Pflanzenfetten; gar keine Oxalsäure wird bei Gegenwart freier organischer Säuren gebildet. Bezüglich der Aminosäuren hat neuestens EMMERLING[1]) unsere Erfahrungen sehr erweitert und gezeigt, daß auf verschiedenen Monaminosäuren, auch WITTE-Pepton und Eiweißstoffen kultivierter Aspergillus niger reichlich Ammoniumoxalat bildet. Schon WEHMER war aufgefallen, daß die Stickstoffquelle auf die Oxalsäurebildung Einfluß nimmt, so daß der Pilz bei Darreichung von Zucker + Salmiak oder Ammoniumsulfat keine Oxalsäure bildet, sondern nur, wenn man Pepton als N-Quelle darreicht. Auffallend groß ist die auf reinem Peptonsubstrat produzierte Oxalsäuremenge, so daß nach EMMERLING die nach mehrwöchentlicher Kultur des Pilzes eingedampfte Kulturflüssigkeit zu einem Kristallbrei von Ammoniumoxalat erstarrt. PROSKAUER[2]) sah übrigens auch bei Bacillus tuberculosis analog reichliche Bildung von Oxalsäure. Den quantitativen Bestimmungen WEHMERS seien nachstehende Daten entnommen. Aspergillus niger bildete nachstehende Trockenpilzgewichte und als Ca-Oxalat gewogene Oxalsäurequantitäten.

	Ca-Oxalat	Pilzgewicht		Ca-Oxalat	Pilzgewicht
Traubenzucker	0,278 g	0,228 g	Glyzerin	0,240 g	0,475 g
Olivenöl	0,194 „	0,810 „	Weinsäure	0,00 „	0,155 „
Chinasäure	0,00 „	0,226 „	Zitronensäure	0,00 „	0,240 „
Milchsäure	0,00 „	0,260 „	Ammontartrat	0,767 „	0,030 „
Pepton	0,530 „	0,162 „	Kalitartrat	0,550 „	0,032 „
Ammoncitrat	0,390 „	0,056 „	Ammonmalat	0,267 „	0,027 „

PFEFFER[3]) hat im Anschlusse an die WEHMERschen Beobachtungen näher ausgeführt, daß man aus den erwähnten Beeinflussungen der Oxalsäurebildung durch die Stickstoffnahrung und durch Gegenwart freier organischer Säuren schließen darf, daß die Oxalsäurebildung ein regulatorisch gelenkter Prozeß ist, der Hemmungen und Steigerungen erfährt. Daraus aber dürfen wir den Schluß ziehen, wie überaus vorsichtig wir dabei sein müssen, wenn wir aus einer starken Oxalsäurebildung nach Darreichung bestimmter Kohlenstoffnahrung auf eine leichtere Entstehungsmöglichkeit der Säure aus derartigen Substanzen schließen wollen.

Daß die Oxalsäure zu den in stärkerer Anhäufung schädlichen Stoffwechselprodukten zählt, darf wohl angenommen werden. Hiergegen sucht sich der Pilz durch Neutralisation der Säure durch Ammoniak oder Kalk zu schützen. Da auch der Übergang in lösliches Ammoniaksalz als regulatorischer Vorgang zu beobachten ist, liegt es nahe, die Giftwirkung der Oxalsäure hauptsächlich in ihrer Säurewirkung, d. h. der Gegenwart von freien Wasserstoffionen, zu suchen, welche in den stark elektrolytisch dissoziierten Oxalsäurelösungen in relativ hoher Konzentration zugegen sind. Auch der Einfluß von freien organischen Säuren auf die Oxalsäureproduktion würde für eine solche Auffassung sprechen.

Die erwähnten von WEHMER an Pilzen erzielten Ergebnisse lassen Nutzanwendungen hinsichtlich der Entstehungsgeschichte bei den höheren Pflanzen zu. Im wesentlichen dürfte die Oxalsäure auch bei den Pha-

1) O. EMMERLING, Centr. Bakt. (II), Bd. X, p. 273 (1903). Aber auch schon WEHMER, Bot. Centr., Bd. LI, p. 337 (1892). Vgl. auch B. HEINZE, Ann. mycol., Tome I, p. 344 (1903). — 2) PROSKAUER, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 1152. — 3) W. PFEFFER, Sitz.-Ber. sächs. Gesellsch. d. Wiss., 1891, p. 24.

nerogamen als Produkt unvollständiger Oxydation von Hexosengruppen aufzufassen sein; doch sind andere Entstehungsursachen ebenfalls möglich, und auch jedenfalls im Organismus realisiert. Man hat von verschiedenen Seiten gerade hinsichtlich der Oxalsäure die Bedeutung einzelner physiologischer Momente allzu einseitig in den Vordergrund gerückt, und so kommt es, daß eine Reihe von Anschauungen auf diesem Gebiete verfehlt sind, obwohl sie manches Richtige enthalten.

Unhaltbar ist die seit 1840 durch LIEBIG vertretene, auch von MULDER akzeptierte Meinung, daß die Oxalsäure, wie die anderen organischen Säuren, in den grünen Teilen der höheren Pflanzen als Zwischenprodukte bei der Reduktion und Kondensation der Kohlensäure durch den Chlorophyllapparat aufzufassen sind. Schon MOHL[1]) machte seine Stimme dagegen geltend. Verteidiger fand die LIEBIGsche Hypothese in ROCHLEDER und UNGER[2]), Gegner in SANIO, HOLZNER und AÉ[3]). In neuerer Zeit haben BERTHELOT und ANDRÉ[4]) diese Anschauung wieder aufleben lassen, indem sie bezüglich der Bildung der Oxalsäure in Rumex Acetosa behaupteten, daß sie durch unvollständige Reduktion der Kohlensäure in den Blättern veranlaßt sei; daneben entstehe ein „komplementäres“ wasserstoffreicheres Produkt, welches die Eiweißstoffe sein sollen. Wäre diese Ansicht richtig, so müßte man erwarten, daß bei gehemmter CO_2-Assimilation oder gehemmtem Sauerstoffzutritt Ansammlung von Oxalsäure stattfinde, während gerade im Gegenteil um so mehr Oxalsäure gebildet wird, je kräftiger die Pflanze Kohlensäure zu Zucker verarbeitet.

PALLADIN[5]) hat beweisen wollen, daß die organischen Säuren in wachsenden Pflanzenteilen als Nebenprodukt bei der Regeneration des Eiweiß aus Asparagin und Kohlenhydraten hervorgehen. Wenn auch nicht in Abrede gestellt werden kann, daß Oxalsäurebildung mit der Eiweißsynthese zusammenhängen könnte, so liegt doch in dieser Ansicht keine richtige Würdigung des wahren Sachverhaltes vor. Ebenso ist die Hypothese von SCHIMPER[6]), welche ebenfalls die Oxalsäure als Nebenprodukt bei der Bildung von Eiweißstoffen auffaßte, in der Verwertung der zugrunde liegenden Tatsachen einseitig gewesen, und hat sich auch kaum als fruchtbar erwiesen. Diese Gattung von Hypothesen geht übrigens auf HOLZNER[7]) zurück, welcher bereits die Oxalsäure „als Produkt der Proteinstoffe“ auffaßte. Auch die Unterscheidung von „primärem“, „sekundärem“ und „tertiärem“ Kalkoxalat, welche SCHIMPER vornahm, ist als keine glückliche zu bezeichnen, und ist derzeit aus der laufenden Literatur wohl schon wieder verschwunden. Verwandten Vorstellungen begegnen wir aber auch bei KOHL[8]) und MONTEVERDE[9]). Eine Kritik der SCHIMPER-KOHLschen Anschauungsweise lieferte HANSEN[10]). Wir besitzen eine Reihe von Beobachtungen, welche zeigen, daß Be-

1) MOHL, Vegetabil. Zelle, p. 90. — 2) ROCHLEDER, Chemie u. Physiologie d. Pflanzen (1858), p. 108; UNGER, Anatomie u. Physiologie d. Pflanzen (1855), p. 350. — 3) SANIO, Monatsber. Akad. Berlin, 1857; HOLZNER, Flora 1867, p. 497; H. A. AÉ, Flora 1869, p. 177. — 4) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CII, p. 995 (1886); Ann. phys. chim. (6), Tome X (1887); Ann. soc. agron., Tome VIII (1891), p. 1; Tome IX (1892), p. 1; BERTHELOT u. LEPLAY, Compt. rend., Tome CII, p. 1254 (1886); M. BALLO, Ber. chem. Ges., Bd. XVII (1884). — 5) W. PALLADIN, Ber. bot. Ges., Bd. V, p. 325 (1887). — 6) SCHIMPER, Bot. Ztg., 1888, p. 65; Flora 1890, p. 207. — 7) HOLZNER, Flora 1867, p. 497. — 8) KOHL, Kalksalze u. Kieselsäure (1889) u. Bot. Centr., Bd. XLIV, p. 337 (1890). — 9) N. A. MONTEVERDE, Bot. Centr., Bd. XLIII, p. 333 (1890). — 10) A. HANSEN, Flora 1890, p. 150.

lichtung bei Laubblättern entschieden einen fördernden Einfluß auf die Oxalsäurebildung ausübt; darüber berichtete SCHIMPER, und auch MONTEVERDE[1]) sah, daß etiolierte Pflanzen sehr spärlich Kalkoxalatkristalle enthalten. Bringt man die Pflanzen täglich $1^1/_2$ bis 2 Stunden an das Licht, so erreichen die Blätter fast normale Größe, doch fehlen in ihnen die Oxalatablagerungen. Bei Lichtpflanzen hat übrigens auch die Kalkmenge der Nährlösung Einfluß auf das Auftreten der Oxalatkristalle. Eindeutige Resultate stellen übrigens diese Erfahrungen nicht dar, zumal man Beobachtungen über Ablagerung von Kalkoxalat vielfach an Stelle der quantitativen Bestimmung der Gesamtoxalsäure in der Pflanze verwendet hat. Schon 1875 hat A. MAYER[2]) darauf hingewiesen, daß niedrigere Temperaturen eine Erhöhung des Oxalsäuregehaltes in den Pflanzen erzeugt.

Viel fruchtbarer scheinen die in neuerer Zeit gezeitigten Bestrebungen zu sein, die bei den Pilzen aufgefundenen, auf die Oxalsäurebildung regulierend einwirkenden Faktoren auch bei den grünen Pflanzen zu studieren, so die Stickstoffnahrung, den Kalkgehalt der Nährlösung und andere. In der Tat ist es neuestens BENECKE[3]), auf diesem Wege vorschreitend, gelungen, wenigstens für Zea Mays zu zeigen, daß bei Darreichung von Nitraten als Stickstoffnahrung Oxalsäure reichlich gebildet wird, während bei Ersetzung des Nitrates durch Ammonsalze die sonst gut gedeihenden Pflanzen höchstens ganz geringe Oxalsäuremengen enthalten. Dies ist allerdings noch ein vereinzelter Fall, doch zeigten auch Oplismenus imbecillus, Fagopyrum esculentum und Tradescantia fluminensis in Ammoniakkulturen deutliche Verringerung der Kalkoxalatproduktion gegenüber Nitratkulturen, und geeignete Objekte werden wahrscheinlich bei weiterem Nachsuchen noch gefunden werden. Bei Algen gelang die analoge Beeinflussung aus bisher unbekannten Gründen nicht. AMAR[4]) ist es andererseits gelungen, nachzuweisen, daß man bei verschiedenen Caryophyllaceen durch Anzucht der Samen in kalkfreien Nährlösungen völlig oxalatfreie Pflanzen erziehen kann. Dies ist leider bei anderen Pflanzen häufig nicht möglich, weil schwere pathologische Begleiterscheinungen des Kalkhungers störend eingreifen.

Wenn wir uns auch noch vorläufig mit der sehr allgemein gehaltenen Vorstellung, daß die Oxalsäure aus Zerfalls- und Oxydationsvorgängen verschiedener Art entstehe, bescheiden müssen, wie es schon A. MAYER[2]) formulierte, und den Zuckerarten wegen ihres reichlichen Vorkommens in den Laubblättern und der konstruierbaren chemischen Möglichkeiten nur eine gewisse hervorragende Stellung als Muttersubstanzen der Oxalsäure zuteilen dürfen, so scheinen dennoch die betretenen experimentellen Bahnen immerhin die aussichtsvollsten von allen zu sein.

Was speziell die Ablagerung von oxalsaurem Kalk in den Organen der höheren Pflanzen anbelangt, so müssen noch einige physiologisch wichtige Einzelheiten berührt werden. Es scheint mir kaum zweifehaft zu sein, daß wir die Oxalatablagerungen allenthalben als Exkrete aufzufassen haben in biochemischem Sinne, wobei aber nicht ausgeschlossen ist, daß der Organismus aus diesen Inhaltskörpern noch ökologischen

---

1) MONTEVERDE, Just bot. Jahresber., 1888, Bd. I, p. 44. — 2) A. MAYER, Landw. Versuchst., Bd. XVIII, p. 426 (1875). Auch B. J. VAN DER PLOEG, Just bot. Jahresber., 1879, Bd. I, p. 287. — 3) W. BENECKE, Bot. Ztg., 1903, p. 79. — 4) M. AMAR, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 901 (1903); Tome CXXXVII, p. 1301 (1903); Ann. sc. nat., Tome XIX, p. 195 (1904).

Nutzen in verschiedener Richtung ziehen kann. Die Bindung der Oxalsäure an Kalk kann naheliegenderweise als eine passende Art die toxische Oxalsäure in den Zellen auf einem Konzentrationsminimum zu erhalten gedeutet werden. Diese Beziehungen zwischen Kalk und Säure im Stoffwechsel hat bereits C. SPRENGEL[1]) 1839 gewürdigt. Inwieweit auch andere Basen, besonders Ammoniak, bei höheren Pflanzen zur Neutralisation der Oxalsäure dienen können, ist noch unbekannt; da man von Pilzen analoge Vorkommnisse kennt, wären einschlägige Vermutungen jedenfalls experimentell zu prüfen. HOLZNER, dem später SACHS folgte, suchte eine biochemische Bedeutung der Oxalsäure darin, daß sie aus aufgenommenem phosphorsaurem und schwefelsaurem Kalk die Säuren für die Pflanze disponibel mache, während sie mit dem Kalk verbunden sich als Kalkoxalat ablagere. Doch ist dies eine einseitige Betrachtungsweise, welche eine allgemeine Geltung nicht haben kann, und schon mit dem massenhaften Vorkommen der Oxalatablagerungen nicht in Einklang zu bringen ist. Eine verwandte Ansicht hat übrigens auch SCHIMPER hinsichtlich der Assimilation des Calciumnitrates in den Blättern zu entwickeln versucht.

Selbstverständlich ist es trotz der biochemischen Bedeutung der Calciumoxalatkristalle als Exkret nicht ausgeschlossen, daß unter Umständen eine Lösung der Kristalle in der lebenden Zelle eintreten kann. Solche Lösungsvorgänge sind in der Tat häufig genug beobachtet worden, so durch FRANK[2]) in den Schleimzellen von Orchideenknollen, von SORAUER und VRIES[3]) in reifenden Kartoffelknollen, von AÉ häufig beim Keimen von Samen und Austreiben von Knospen, von TSCHIRCH[4]) bei den Drusen in Aleuronkörnern und bei Begoniablattstecklingen, von mir selbst[5]) an den Drusen in den Kotyledonen von Convolvulaceen u. a. m. Da diese Lösungsvorgänge niemals quantitativ analytisch kontrolliert wurden, und auch den mikroskopischen Befunden nach keine hervorragenden Vorgänge darstellen, so muß man wenigstens gegenwärtig die Folgerungen, die man hier und da aus der Oxalatlösung ziehen zu dürfen glaubte, als viel zu weitgehend bezeichnen. G. KRAUS[6]) meinte auf Grund seiner quantitativen Ermittlungen, das Kalkoxalat der Baumrinden als Reservestoff hinstellen zu sollen. Nach seinen Bestimmungen findet bei Ribes sanguineum, Rosa canina, Pirus Malus eine Abnahme des Kalkoxalates vom Winter zum Frühling, und während des Austreibens in den Zweigen statt, und auch das austreibende Rhizom von Rumex obtusifolius weist nach KRAUS eine Verminderung seines Oxalatgehaltes auf. T. MÜLLER[7]) gibt ferner an, daß unter der Ringelwunde von Zweigen mehr Oxalat gefunden werde, als oberhalb derselben, Befunde, welche KRAUS durch quantitative Untersuchungen bestätigte. Abgesehen davon, daß die in Rede stehenden Verminderungen des Oxalatgehaltes in austreibenden Zweigen durchaus nicht anders, als als sekundäre Begleit-

1) C. SPRENGEL, Lehre vom Dünger (1839), p. 62. — 2) FRANK, Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. V, p. 181 (1866). — 3) SORAUER, Annal. d. Landwirtsch., Bd. LII, p. 156 (1868); VRIES, Landw. Jahrb., Bd. VII, p. 590 (1878); Bd. X, p. 53 (1881). — 4) A. TSCHIRCH, Just bot. Jahresber., 1887, Bd. I, p. 189; Bd. II, p. 330. — 5) CZAPEK, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 1894. Vgl. auch W. GREVEL, Bot. Centr., Bd. LXIX, p. 257 (1897) für Diapensiaceen. Das von BELZUNG, Journ. de Bot., Tome VIII, p. 213 (1894) für die reifen Samen von Lupinus albus angegebene „gelöste Ca-Oxalat" ist ebenso zweifelhaft wie die daran geknüpften Schlußfolgerungen. Vgl. auch WARLICH, Bot. Centr., Bd. LIII, p. 113 (1893). — 6) G. KRAUS, Bot. Centr., Bd. XLIX, p. 181 (1892); Flora 1897, p. 58; Biolog. Centr., Bd. XI, p. 282 (1892). — 7) TR. MÜLLER, Dissert. Halle, 1888.

erscheinungen des lebhaften Umsatzes in diesen Organen aufgefaßt werden müssen, und die Ansicht, daß das Oxalat ein „Reservestoff" sei, doch noch eine andere Basis verlangt, stehen den Befunden von G. KRAUS eine Reihe von Tatsachen gegenüber, welche WEHMER[1]) an Zweigen, Knospen und Blättern ermittelt hat. Bei Nachprüfung der Angaben AÉs konnte WEHMER keinen Verbrauch der in den Blättern während des Wachstums abgelagerten Drusen finden, auch konnte keine Lösung der im Herbst in den Knospen entstandenen Oxalatdrusen im Frühling konstatiert werden. In den jungen Blättern entsteht das Kalkoxalat erst nach völligem Austreten der Blätter aus dem Knospenzustande. Dies alles hat WEHMER namentlich für Symphoricarpus racemosus näher geschildert. Auch hat dieser Forscher dargelegt, wie der namhafte Umsatz von Kohlenhydraten und die Kalkzufuhr in den einzelnen Lebensperioden auf die Oxalatablagerung Einfluß nimmt, ferner den Einfluß von Licht und Wärme auf den Prozeß näher zu analysieren versucht.

In diesen zitierten Arbeiten sind auch zahlreiche Tatsachen geboten, welche die von SCHIMPER geäußerten Ansichten über „Wanderung" von Oxalat etc. recht unwahrscheinlich machen.

Über die Bildung der Kalkoxalatkriställchen in der Zelle besitzen wir Beobachtungen von WAKKER[2]), welche lehren, daß die Entstehung der Kristalle ausschließlich in Vakuolen des Protoplasmas erfolgen dürfte.

Schließlich sei auch noch der Anschauungen gedacht, welche eine ökologische Bedeutung der Kalkoxalatablagerungen als Schutzstoffe betonen. Hierfür wurde einmal die periphere Anhäufung des oxalsauren Kalkes geltend gemacht (GIESSLER, STAHL). STAHL[3]) hat sodann speziell hinsichtlich der Raphiden die Meinung geäußert, daß dieselben durch mechanische Wirkungen auf die Zunge von Tieren gleichsam Gifteffekte hervorrufen. Diese Auffassung ist jedoch von LEWIN und von SCHNEIDER[4]) als nicht hinreichend begründet hingestellt worden.

§ 12.
Die übrigen Pflanzensäuren.

Die Apfelsäure wurde zuerst durch SCHEELE[5]) in den Früchten von Berberis, Sambucus, Prunus domestica aufgefunden, aber noch nicht von der bei der Oxydation von arabischem Gummi oder Milchzucker entstehenden Schleimsäure unterschieden; sie wurde sodann auch von HIELM[6]) in Kirschen nachgewiesen, von ADET[7]) neben Zitronensäure im Ananasfruchtsafte. Im Safte von Sempervivum tectorum, sowie anderer Crassulaceen wurde die Gegenwart von apfelsaurem Kalk durch VAUQUELIN[8]) zuerst konstatiert. Sehr weit verbreitet bei Phanerogamen wies endlich

1) C. WEHMER, Bot. Ztg., 1891, p. 149; Ber. bot. Ges., Bd. IX, p. 218 (1891); Landw. Versuchst., Bd. XL, p. 109, 439 (1892); Bot. Ztg., 1889, p. 141; Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 216 (1889); Bot. Centr., Bd. XXXVIII, p. 648 (1889). — 2) WAKKER, Bot. Centr., 1888, No. 12, p. 360, Bd. XXXIII; Pringheims Jahrb. wiss. Bot., Bd. XIX, p. 423 (1888). Vgl. auch J. F. POOL, Chem. Centr., 1898, Bd. I, p. 520. — 3) E. STAHL, Jenaische Zeitschr. f. Naturwiss., 1888, p. 557. — 4) L. LEWIN, Ber. bot. Ges., Bd. XVIII, p. 53 (1900); A. SCHNEIDER, Bot. Gazette, Bd. XXXII, p. 142 (1901). — 5) C. W. SCHEELE, Crells Ann., 1785, Bd. II, p. 291. — 6) HIELM, Ann. de chim., Tome III, p. 29 (1789). — 7) A. ADET, Ann. de chim., Tome XXV, p. 32 (1798). — 8) VAUQUELIN, Ann. de chim., Tome XXXIV, p. 127 (1800).

BRACONNOT[1]) Apfelsäure nach. In der Tat ist wohl Apfelsäure ein vielleicht nicht weniger häufig als Oxalsäure gebildetes Stoffwechselprodukt, welches jedoch nicht so leicht festzustellen ist; es wurden auch im Laufe der Zeit eine ganze Anzahl als spezielle Säuren beschriebene Pflanzensäuren als identisch mit Apfelsäure befunden.

Auch bei Pilzen ist Apfelsäure anscheinend sehr häufig gebildet. Schon BOUILLON-LAGRANGE[2]) gab 1804 von Polyporus officinalis und igniarius Apfelsäure an, und die durch BRACONNOT in einer Reihe von Hutpilzen angegebene „Pilzsäure" war nichts anderes als Apfelsäure. Von anderweitigen Angaben seien erwähnt das Vorkommen der Apfelsäure in Tuber cibarium [RIEGEL, LEFORT[3])] in Polyporus dryadeus und pseudoigniarius [DESSAIGNES und BRACONNOT[4])], officinalis [BLEY, SCHMIEDER[5]), Lenzites betulina [RIEGEL[6])], Psalliota campestris [LEFORT[7])], Cantharellus cibarius [FRITSCH[8])]. Auch in Schimmelpilzen dürfte sich Apfelsäure noch finden lassen.

Obwohl von Vorkommen der Apfelsäure in Algen noch nichts berichtet wird, dürfte diese Säure hier kaum fehlen.

Von Farnen ist Angiopteris evecta durch BELZUNG und POIRAULT[9]) als Calciummalat führend genannt worden; beim Einlegen der Pflanzenteile in Alkohol kristallisiert die Substanz schnell in Sphäriten aus. Auch Equisetum führt Apfelsäure [REGNAULT[10])].

Aus den zahlreichen Vorkommnissen der Apfelsäure bei Phanerogamen kann hier nur eine Auswahl hervorgehoben werden: die Früchte von Prunus Cerasus [ROCHLEDER[11])], die Beeren von Vitis [ORDONNEAU[12])], unreife Pflaumen [MERCADANTE[13])], die Früchte von Hippophaë rhamnoides [ERDMANN[14])], das Kraut von Chelidonium majus [HAITINGER[15])], die Wurzel von Evonymus europaea [NAYLOR und CHAPLIN[16])], die Früchte von Sorbus Aucuparia [VOGEL, HOUTON-LABILLARDIÈRE, LIEBIG[17])]; die Blätter von Nicotiana Tabacum enthalten viel apfelsauren Kalk [VAUQUELIN, GOUPIL[18])]; aus Stengeln und Blättern der Rheumarten[19]) erhält man $3^1/_2$ Proz. saures Kaliummalat; Apfelsäure ist ferner angegeben von Heidelbeeren [VOGEL[20])], von Erdbeeren [PARIS[21])], von Hedera Helix [BLOCK[22])], vom Fruchtbrei der Adansonia digitata [SLOCUM[23])], vom Saft der Zuckerrübe [LIPPMANN[24])], vom Fruchtsaft des Lycopersicum

1) H. BRACONNOT, Ann. de chim., Tome LXV, p. 277 (1808); Tome LXX, p. 255 (1809). — 2) BOUILLON-LAGRANGE, Ann. de chim., Tome LI, p. 75 (1804). — 3) RIEGEL, Jahrb. f. prakt. Pharm., Bd. VII, p. 222; LEFORT, Journ. pharm. chim., Tome XXXI, p. 440. — 4) DESSAIGNES u. BRACONNOT, Compt. rend., Tome XXXVII, p. 372, 782; Ann. chim. pharm., Tome LXXXIX, p. 120. — 5) BLEY, SCHMIEDER, Arch. Pharm., 1886, p. 156. — 6) RIEGEL, Journ. prakt. Chem., Bd. XII, p. 168. — 7) LEFORT, Journ. pharm. chim. (3), Tome XXIX, p. 190. — 8) FRITSCH, Arch. Pharm., 1889, p. 193. — 9) BELZUNG u. POIRAULT, Journ. de Bot., 1892, p. 286. — 10) V. REGNAULT, Ann. chim. phys. (2), Tome LXII, p. 208 (1836). — 11) F. ROCHLEDER, Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 238 (1870). — 12) CH. ORDONNEAU, Bull. soc. chim. (3), Tome VI, p. 261. — 13) M. MERCADANTE, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 822 (1875). — 14) H. ERDMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 3351 (1899). — 15) L. HAITINGER, Monatshefte Chem., Bd. II, p. 485 (1881). — 16) W. NAYLOR u. E. CHAPLIN, Pharm. Journ., 1889, p. 273. — 17) A. VOGEL, Gilb. Ann., Bd. LXI, p. 230 (1819); HOUTON-LABILLARDIÈRE, Ann. chim. phys. (2), Tome VIII, p. 214 (1818); LIEBIG, Pogg. Ann., Bd. XXVIII, p. 195 (1833). — 18) VAUQUELIN, Ann. chim., Tome LXXI, p. 139 (1809); E. GOUPIL, Ann. chim. phys. (3), Tome XVII, p. 503 (1846). — 19) Vgl. CASTORO, Landw. Versuchst., Bd. LV, p. 423 (1902). — 20) VOGEL, Schweigg. Journ., Bd. XX, p. 412 (1817). — 21) G. PARIS, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 1114. — 22) H. BLOCK, Arch. Pharm., Bd. CCXXVI, p. 953 (1888). — 23) F. L. SLOCUM, Just bot. Jahresber., 1880, Bd. I, p. 466. — 24) v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 3299 (1891).

esculentum [BOTH [1])]; auch von Pollen der Cedrus Libani und der Tulipa Gessneriana ist apfelsaurer Kalk in älteren Analysen [MACAIRE-PRINSEP, GROTTHUS [2])] angegeben. Spezielles Interesse bietet die ungemein reichlich in Crassulaceen vorkommende Apfelsäure. Für Bryophyllum wies sie E. SCHMIDT [3]) näher nach. Es wird auf dieses Vorkommnis noch näher zurückzukommen sein.

Apfelsäure scheint auch als Paarling von gemischten Kalksalzen vorzukommen. Wenigstens gab BELZUNG [4]) für die Sphärokristalle in den Geweben von Euphorbia coerulescens, resinifera und Caput Medusae an, daß sie in ihrem Verhalten mit künstlichem apfelphosphorsauren Kalk übereinstimmen.

Die Apfelsäure oder Monoxybernsteinsäure ist, wie die Traubensäure, eine racemische Substanz und enthält ein „asymmetrisches Kohlenstoffatom“:

$$\begin{matrix} OH \diagdown & \overset{*}{C} & \diagup CH_2 \cdot COOH \\ H \diagup & & \diagdown COOH \end{matrix}$$

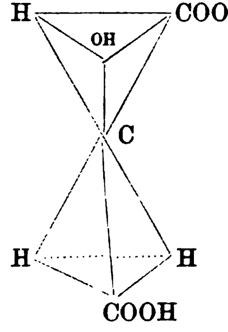
Die in der Pflanze meist vorgefundene Modifikation ist die l-Apfelsäure. Die i-Modifikation wurde durch PASTEUR 1852 aus i-Asparaginsäure hergestellt, die d-Apfelsäure erhielt BREMER [5]) durch Reduktion der d-Weinsäure mit Jodwasserstoff.

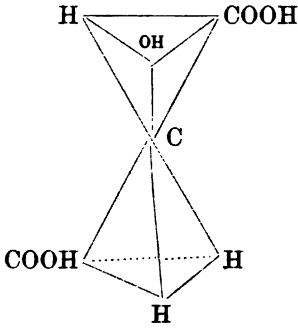
Nach SCHMIDT [3]) sind die Kalksalze der Apfelsäure aus belichtetem und verdunkeltem Bryophyllum nicht identisch. Schon MAYER [6]) hielt die Crassulaceenapfelsäure von der Sorbusapfelsäure für verschieden, wogegen AUBERT [7]) meinte, daß beiderlei Säuren miteinander übereinstimmen. ABERSON [8]) konnte jedoch bestätigen, daß sich beide Apfelsäuren nicht gleich verhalten. Gewöhnliche Apfelsäure kristallisiert leicht, gibt leicht ein saures Kalksalz, die meisten Salze sind rechtsdrehend; es ist kein laktonartiges Anhydrid dieser Säure bekannt; trockene Destillation gibt Fumar- und Maleinsäure. Die Crassulaceenapfelsäure aber kristallisiert nicht, gibt auch kein saures Kalksalz, ihre Salze sind linksdrehend; sie bildet ein Lakton, analog der Milchsäure, und liefert bei der trockenen Destillation wesentlich ihr Anhydrid, aber nur wenig Fumar- und Maleinsäure. Das normale Kalksalz der l-Apfelsäure scheidet sich beim Kochen kristallinisch ab und löst sich beim Abkühlen nicht wieder auf, während das normale Kalksalz der Crassulaceenapfelsäure beim Kochen amorph ausfällt und sich beim Erkalten wieder leicht löst. Mit JH reduziert, liefert die Crassulaceensäure Bernsteinsäure, hat also eine normale Kohlenstoffkette; doch ist sie nach ABERSON von allen drei bekannten Apfelsäuren verschieden und als Stereoisomeres derselben aufzufassen. ABERSON stellt folgende Schemata auf, welche erklären würden, daß die Crassulaceensäure bei der trockenen Destillation hauptsächlich Anhydrid, die Sorbussäure hingegen hauptsächlich Malein- und Fumarsäure liefert:

---

1) E. BOTH, Just bot. Jahresber., 1890, Bd. II, p. 429. — 2) MACAIRE-PRINSEP, Berzelius' Jahresber., Bd. XI, p. 246 (1832); TH. v. GROTTHUSS, Schweigg. Journ., Bd. XI, p. 281 (1814). — 3) E. SCHMIDT, Arch. Pharm. (3), Bd. XXIV, p. 535. — 4) E. BELZUNG, Journ. de Bot., Tome VII, p. 221 (1893). — 5) G. J. BREMER, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 861 (1875). Über die isomeren Apfelsäuren: ANSCHÜTZ, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 1949 (1885); VAN T'HOFF, ibid., p. 2170, 2713. — 6) AD. MAYER, Landw. Versuchst., Bd. XXI, p. 298 (1878). — 7) AUBERT, Rev. gén. Bot., Tome II, p. 369 (1890). — 8) J. H. ABERSON, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 1432 (1898).







Man gewinnt die Crassulaceensäure am besten aus Echeveria secunda glauca und Sedum purpurascens. Nach G. KRAUS[1]) können die Crassulaceenblätter 25—50 Proz. ihres Trockengewichtes an apfelsaurem Kalk enthalten.

Es wurde an anderer Stelle (Bd. I, p. 427) ausgeführt, daß die Crassulaceen nachts oder bei Verdunklung ihren Apfelsäuregehalt vermehren, und auch dargelegt, welche Bedeutung dieser Prozeß für die Kohlensäureassimilation dieser Pflanzen besitzt. MAYER[2]) hat gezeigt, daß die nächtlich gespeicherte Säure auch im CO_2-freien Raum bei Belichtung verschwindet, unter Bildung von Zucker und Stärke. Getötete Blätter zeigen nicht die energische Säureverminderung der lebenden Blätter. MAYER[3]) hat auch die Reduktion der Crassulaceensäure selbst durch Licht geprüft.

DE VRIES[4]) fand die in der Nacht sich anhäufende Säurequantität für je 10 g Blattsubstanz bei Echeveria metallica bis 55 mg, bei Rochea falcata bis 44 mg. 1 g Blattsubstanz kann in einer Nacht 2—5 mg Apfelsäure bilden und sie tagsüber wieder verlieren. Zur nächtlichen Ansäuerung ist vorhergehende Belichtung durchaus nötig. Anhaltend verdunkelte Pflanzen zeigen stetige Abnahme der Säure. Doch reicht schon schwaches Licht in der Minimaldauer von 3 Stunden aus, um in der folgenden Nacht nachweisbare Säurebildung hervorzurufen. Höhere Temperatur fördert die Säurezunahme der Pflanzen im Dunklen stark, ebenso auch die Säureabnahme im Sonnenlicht, wozu der beschleunigende Einfluß des letzteren hinzukommt. Hierüber sind auch die ausführlichen Untersuchungen von KRAUS zu vergleichen, in denen jedoch der unzutreffende Standpunkt eingenommen wird, daß die Säure bei ihrer Abnahme im Lichte zu Kohlenhydraten reduziert werde; doch sind hier bemerkenswerte biologische Gesichtspunkte bezüglich der Bedeutung dieser interessanten Stoffwechselprozesse für die xerophytischen succulenten Gewächse entwickelt.

Über diese Prozesse sind ferner die Arbeiten von AUBERT[5]) zu vergleichen, wo auch Bestimmungsmethoden zu ersehen sind. Apfelsäure reduziert in schwach alkalischer oder neutraler Lösung beim

1) G. KRAUS, Abhandl. naturforsch. Ges. Halle, Bd. XVI, p. 393 (1886). — 2) A. MAYER, Landw. Versuchst., Bd. XXX, p. 217 (1884). — 3) MAYER, ibid. Bd. LI, p. 336 (1900). — 4) H. DE VRIES, Bot. Ztg., 1884, p. 337; Mededeel. kgl. Akad. Amsterdam, 1884; Just bot. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 65. — 5) E. AUBERT, Rev. gén. Bot., Tome II, p. 369 (1890); Bull. soc. bot., Tome XXXVII, p. 135 (1890); A. GIRARD u. LINDET, Bull. soc. chim. (3), Tome XIX, p. 585 (1898).

Kochen Palladiumchlorid: 1 g Apfelsäure = 0,294 g Pd. Auch dieses Verhalten wird zur Bestimmung der Apfelsäure benutzt [HILGER [1])].

Erwähnt sei, daß nach LIETZENMAYER [2]) wahrscheinlich auch die Apfelsäure aus den Blättern von Chelidonium majus nicht mit l-Apfelsäure identisch sein dürfte. Weitere Untersuchungen hierüber stehen noch aus.

Die Weinsäure ist wohl die älteste bekannte Pflanzensäure, doch wurde sie in reinem Zustande erst 1769 durch SCHEELE aus Weinstein hergestellt. Sie gehört, wie die Apfelsäure, zu den allerverbreitetsten Pflanzensäuren, ist in einer außerordentlich großen Zahl von Phanerogamen nachgewiesen, worüber in dem ausführlichen Literaturverzeichnisse von HUSEMANN und HILGER [3]) nachzusehen ist.

Weinsäure fehlt auch den Pilzen nicht; FRITSCH wies die Weinsäure in Cantharellus cibarius nach. SALKOWSKI fand Weinsäure bei Flechten: Zeorina sordida und Usnea barbata. Von Farnpflanzen sei Lycopodium complanatum als Weinsäure enthaltend angeführt.

Weinsäure führt die Pulpa einiger Leguminosenfrüchte: Dialium nitidum nach HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN [4]): Tamarindus indica neben Apfel- und Zitronensäure [K. MÜLLER [5])]. Zu ihrem Vorkommen in den Beeren von Vitis sind die Angaben von ORDONNEAU [6]) zu vergleichen; in den Blättern von Vitis vinifera fand PETIT [7]) 13—16 g Weinsäure auf 1000 g Material. Im Rübensafte wies LIPPMANN die Weinsäure nach. Nach NAYLOR und CHAPLIN findet sie sich auch in der Wurzel von Evonymus europaea.

Zum Nachweise der Weinsäure neben Oxalsäure sind Angaben von FRESENIUS und PALLADINI [8]) vorhanden. Fällt man in neutraler Lösung mit $CaCl_2$, so wird mit dem Oxalat stets auch Tartrat mitgefällt, ebenso wenn man mit Essigsäure vorher angesäuert hat. Silbernitrat fällt Oxalsäure unvollständig und fällt Weinsäure stets mit aus. Will man beide Säuren nebeneinander nachweisen, so versetzt man die höchstens 1-proz. Lösung der Substanz mit Silbernitrat; entsteht sofort ein Niederschlag, so ist Oxalsäure zugegen. Im Filtrate sucht man die Weinsäure (eventuell auch im Niederschlage nach vorhergehender Zerlegung mit H_2S) mit dem Reagens von MOHLER [9]): beim Erwärmen von Weinsäure oder weinsaurem Salz mit 1 ccm einer 1-proz. Lösung von Resorcin in konzentrierter Schwefelsäure auf 125° entsteht eine violettrote Färbung. Ferner geben Weinsäure und ihre Alkalisalze mit Eisenvitriol, etwas Wasserstoffperoxyd und überschüssigem Alkali eine Violettfärbung [FENTON [10])]. Eine blauviolette Reaktion entsteht beim Zufügen von Luteokobaltchlorid und Natronlauge zu Weinsäurelösungen [BRAUN [11])]. Wenn man Weinsäurelösung unter Zufügen von Mennige kocht und dann das gleiche Volumen 20-proz. Rhodankalilösung zufügt, so entsteht

---

1) A. HILGER, Zeitschr. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, Bd. IV, p. 49 (1901); Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 597. — 2) O. LIETZENMAYER, Dissert. Erlangen, 1878. — 3) HUSEMANN-HILGER, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., p. 202. — 4) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Journ. pharm. chim., Tome XIX, p. 11 (1889). — 5) K. MÜLLER, Arch. Pharm., Bd. CCXXI, p. 42 (1883). — 6) ORDONNEAU, Bull. soc. chim. (3), Tome VI, p. 261. — 7) A. PETIT, Ber. chem. Ges., Bd. VI, p. 1313 (1873). — 8) W. FRESENIUS, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXXVIII, p. 33 (1899); M. PALLADINI, Gazz. chim. ital., Vol. XXX, p. 446 (1900). — 9) E. MOHLER, Chem. Centr., 1891, Bd. I, p. 812. Vgl. aber schon FRAUDE, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 2558. — 10) FENTON, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXI, p. 123. — 11) BRAUN, ibid., Bd. VII, p. 349.

nach einiger Zeit ein Niederschlag von Bleisulfid [GANASSINI[1])]. Mit kaltgesättigter Kaliumbichromatlösung gibt Weinsäure eine schwarzbraune Färbung, was Zitronensäure nicht tut [CAILLETET[2])].

Das bekannte Löslichkeitsverhalten des sauren weinsauren Kali kann man auch zur angenäherten quantitativen Bestimmung der Säure benützen, indem man die konzentrierte Lösung mit K_2CO_3 schwach übersättigt, mit konzentrierter Zitronensäure versetzt und den Weinstein durch längeres Stehen ausfallen läßt [SCHNITZER[3])]. 1822 fand KESTNER im rohen Weinstein die Traubensäure auf, welche GAY-LUSSAC[4]) und BERZELIUS[5]) als Isomeres der Weinsäure erkannte; es war dies das erste Beispiel von „Isomerie", das man kennen lernte, und BERZELIUS, der die Benennung „isomere" Stoffe für Substanzen gleicher Zusammensetzung und ungleicher Eigenschaften vorschlug, machte schon 1830 auf die analoge Erscheinung bei den Zuckerarten aufmerksam. PASTEUR[6]) erkannte in seinen berühmten Arbeiten (1848—50), daß die Traubensäure in zwei Weinsäuren von entgegengesetztem optischen Verhalten und entgegengesetzter Hemiëdrie geschieden werden kann und entdeckte auch eine nicht spaltbare, optisch inaktive Weinsäure, die Mesoweinsäure: dies war der erste Fall einer „racemischen Substanz", eine Benennung, die auch ihren Namen von der Traubensäure empfangen hat.

Die gewöhnliche Weinsäure der Pflanzen ist die d-Weinsäure. Da aber nach den Untersuchungen von PASTEUR im rohen Weinstein stets kleine Mengen Traubensäure gefunden werden, ist es sehr wahrscheinlich, daß schon in den Traubenbeeren eine kleine Quantität r-Weinsäure vorkommt. SCHÜTZENBERGER und JUNGFLEISCH[7]) wiesen nach, daß d-Weinsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 175° sehr leicht in Traubensäure und Mesoweinsäure übergeht. E. FISCHER[8]) verdanken wir die Kenntnis der Raumformel der d-Weinsäure und des sehr wichtigen näheren Verhältnisses der d-Weinsäure zu d-Glukose. Es gelang, die Rhamnose bis zu Methyltetrose abzubauen und aus dieser durch Oxydation mit HNO_3 die d-Weinsäure darzustellen. Der Zusammenhang mit dem Traubenzucker stellt sich folgendermaßen dar:

```
Traubenzucker:               d-Zuckersäure     d-Weinsäure u. Oxalsäure + H2O
     COH     gibt durch        COOH    welche      COOH
      |      Oxydation          |      zerfällt     |
   H—C—OH                    H—C—OH      in      H—C—OH
      |                         |                   |
  OH—C—H      ——→           OH—C—H      ——→     OH—C—H +              + H2O
      |                         |                   |
   H—C—OH                    H—C—OH               COOH
      |                    ..........
      |                         |
   H—C—OH                    H—C—OH                          COOH
      |                         |                              |
    CH2OH                      COOH                          COOH
```

1) D. GANASSINI, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 1476. — 2) CAILLETET, Arch. Pharm., Bd. CCXIII, p. 468 (1878). — 3) SCHNITZER, Dingl. polytechn. Journ., Bd. CLXIV, p. 132. — 4) GAY-LUSSAC, Berzelius' Jahresber., Bd. VII, p. 215 (1828). — 5) BERZELIUS, Pogg. Ann., Bd. XIX, p. 305 (1830); Ann. phys. chim. (2), Tome XLVI, p. 113 (1831). — 6) L. PASTEUR, Ann. chim. phys. (3), Tome XXIII, p. 267; Tome XXIV, p. 442 (1848); Tome XXVIII, p. 56 (1850); Compt. rend., Tome XXXI, XXXVII; Pogg. Ann., Bd. LXXXII, p. 144 (1851); Bd. XC, p. 504 (1853). — 7) SCHÜTZENBERGER u. E. JUNGFLEISCH, Ber. chem. Ges., Bd. VI, p. 33 (1873). — 8) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 1377 (1896).

Es sind daher die Spekulationen von BALLO[1]) über die Beziehungen zwischen Weinsäure und Zucker nicht zutreffend. Ebenso entbehren die Anschauungen von STUTZER[2]) einer Begründung, da von keiner Pflanze bekannt ist, daß Weinsäure der Apfelsäure analog gespeichert wird, um später Kohlensäure für den Assimilationsprozeß zu liefern. Auch die Versuche von HARTLEB[3]), wonach Spirogyren aus Weinsäure, Apfelsäure und Zitronensäure Stärke formieren sollen, sind nicht ohne kritische Nachprüfung als Fälle der direkten Umbildung von Säuren zu Zucker hinzunehmen, da aus den Säuren zunächst CO_2 gebildet werden konnte.

Die Bernsteinsäure steht sowohl zur Weinsäure und zum Traubenzucker, wie zum Asparagin, mithin zu den Eiweißhydratationsprodukten in naher chemischer Beziehung, und kann infolgedessen in mannigfacher Weise als Stoffwechselprodukt entstehen. In der Tat gehört Bernsteinsäure in kleiner Menge zu den häufigsten Befunden auf phytochemischem Gebiete.

Besonders lehrreich ist das vielfach beobachtete Entstehen von Bernsteinsäure als Stoffwechselprodukt von Bakterien. Es ist nachgewiesen, daß sowohl Kohlenhydrate als Eiweißstoffe des Substrates unter Bildung von Bernsteinsäure verarbeitet werden [TEIXEIRA-MENDES, BLUMENTHAL[4]), so daß wir noch keinerlei bestimmte Rückschlüsse aus dem Vorhandensein von Bernsteinsäure ziehen können. Auch die bekannte Bildung der Bernsteinsäure bei der Alkoholgärung, wobei sie zu etwa 0,4—0,7 Proz. des vergorenen Zuckers entsteht, ist ursächlich noch keineswegs aufgeklärt. Übrigens wurde in der Bierhefe selbst die Bernsteinsäure durch LOEW und NÄGELI[5]) nachgewiesen. Bei anderen Pilzen fehlt die Bernsteinsäure gleichfalls nicht; im Wasserextrakte des Polyporus officinalis fand sie SCHMIEDER[6]). CAPPOLA[7]) zeigte ihr Vorkommen in Flechten, bei Stereocaulon vesuvianum.

Bei Phanerogamen ist Bernsteinsäure sehr verbreitet vorgefunden worden. In unreifen Traubenbeeren [BRUNNER und BRANDENBURG[8])], in Stachelbeeren, Johannisbeeren, Äpfeln, Bananen, in Rheumblattstielen [BRUNNER und CHUARD[9])]; in den Blättern von Atropa Belladonna zu 0,6 Proz. [KUNZ[10])], im Kraute von Chelidonium majus [SCHMIDT[11])] (die von ZWENGER beschriebene „Chelidoninsäure" ist nach SCHMIDT nur n-Bernsteinsäure), in den Blättern von Lactuca virosa und sativa [KÖHNCKE[12])] in Artemisia Absinthium [ZWENGER[13]), in Papaver somniferum und Eschscholtzia [WALZ[14])]; ferner fand GOLDSCHMIEDT[15]) in dem aus Rindenrissen von Morus alba ausfließenden Safte Calciumsuccinat, SAWA[16]) konstatierte im Safte des Scheinstammes von Musa Bernsteinsäure (ohne Begleitung von Asparagin). LIPPMANN fand etwas Bern-

1) M. BALLO, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 750 (1889). — 2) A. STUTZER, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1375 (1876). — 3) R. HARTLEB, Beihefte bot. Centr., Bd. V, p. 490 (1895). — 4) J. F. TEIXEIRA-MENDES, Chem. Centr., 1885, p. 531; F. BLUMENTHAL, Virch. Arch., Bd. CXXXVII, p. 539 (1894). — 5) O. LOEW u. NÄGELI, Sitz.-Ber. Münch. Akad., 4. Mai 1878. — 6) SCHMIEDER, Arch. Pharm., Bd. CCXXIV. — 7) CAPPOLA, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 578 (1880). — 8) H. BRUNNER u. R. BRANDENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 982 (1876). — 9) BRUNNER u. E. CHUARD, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 595 (1886). — 10) H. KUNZ, Arch. Pharm. (3), Bd. XXIII, p. 721. — 11) E. SCHMIDT, Arch. Pharm. (3), Bd. XXIV, p. 531 (1886). — 12) KÖHNCKE, Arch. Pharm. (2), Bd. XXXIX, p. 153. — 13) ZWENGER, Lieb. Ann., Bd. XLVIII, p. 122. — 14) WALZ, Neues Jahrbuch Pharm., Bd. XV, p. 22. — 15) G. GOLDSCHMIEDT, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXXV (II), p. 265 (1882). — 16) S. SAWA, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 383.

steinsäure im Safte der Zuckerrübe. Die Bedeutung dieser Befunde, die sich wahrscheinlich außerordentlich vermehren lassen werden, ist noch nicht bekannt.

Zum Nachweise der Bernsteinsäure bediente man sich meist der Fällung mit Eisensalzen und Aluminiumsalzen (das Eisen- und Tonerdesalz der Bernsteinsäure sind unlöslich) [MACAGNO [1]] oder der Fällung mit kochendem Baryumchlorid, welches Bernsteinsäure vollständig ausfällt [SCHMITT, HIEPE [2]], oder der Herstellung des charakteristischen Bleisalzes. Doch ist es empfehlenswert, die kleinen Substanzmengen, die bei biochemischen Untersuchungen auf Bernsteinsäure meist nur zur Verfügung stehen, nach NEUBERGS Vorschlag [3]) mit Hilfe der Überführung in Pyrrol bei Behandlung von ammoniakalischen Bernsteinsäurelösungen mit Zinkstaub vorzugehen. Die Pyrroldämpfe werden mit Hilfe eines mit Salzsäure befeuchteten Holzspanes nachgewiesen. Die Reaktion ist:

$$\begin{matrix} CH_2-COONH_4 \\ | \\ CH_2-COONH_4 \end{matrix} + 2\,Zn = \begin{matrix} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{matrix}\!\!>\!NH + 2\,ZnO + NH_3 + 2\,H_2O$$

Die Fumarsäure hängt in ihrer Entstehung innig mit Bernsteinsäure und Apfelsäure zusammen, und ist wie diese Säuren ein häufig gebildetes Produkt des pflanzlichen Stoffwechsels. Aus Bernsteinsäure entsteht Fumarsäure durch Wasserstoffaddition, aus Apfelsäure entsteht sie sehr leicht beim Erhitzen dieser Säure auf 150°. Durch Oxydation geht Fumarsäure in Traubensäure über. Ihr Zusammenhang mit der Apfelsäure in der „bevorzugten Konfiguration" (WISLICENUS) ist folgender:

$$\text{Fumarsäure}\quad \begin{matrix} COOH-C-H \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix} \qquad \text{Apfelsäure}\quad \begin{matrix} COOH-CHOH \\ | \\ HCH\cdot COOH \end{matrix}$$

Die stereoisomere Maleinsäure steht zu der „weniger bevorzugten Konfiguration" der Apfelsäure, aus der sie bei höherer Temperatur gleichfalls reichlich entsteht, in der analogen Beziehung:

$$\text{Maleinsäure}\quad \begin{matrix} H-C-COOH \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix} \qquad \text{Apfelsäure}\quad \begin{matrix} HOH-C-COOH \\ | \\ H_2C-COOH \end{matrix}$$

Maleinsäure ist als pflanzliches Stoffwechselprodukt nicht bekannt.

Fumarsäure ist bei Hymenomyceten, Tuberaceen, Helvellaceen, Pezizaceen sehr verbreitet, meist als Kalisalz [4]). BOLLEY [5]) wies nach, daß BRACONNOTS „Boletsäure" mit Fumarsäure identisch ist. PFAFF [6]) fand Fumarsäure in Cetraria islandica. Unter den Phanerogamen sind die Papaveraceen durch ihren Gehalt an Fumarsäure bekannt. DEMARÇAY [7]) gewann sie aus Fumaria officinalis, in welcher sie von WINCKLER [8]) zuerst nachgewiesen wurde, PROBST [9]) aus Glaucium luteum,

1) J. MACAGNO, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 257 (1875). — 2) SCHMITT, HIEPE, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXI, p. 536. — 3) C. NEUBERG, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXI, p. 574 (1900). — 4) Literatur über Vorkommen von Fumarsäure bei Pilzen: RIEGEL, Jahrb. prakt. Pharm., Bd. VII, p. 222; SCHRADER, Schweigg. Journ., Bd. III, p. 380; BLEY, N. Tr., XXV, p. 219; RIEGEL, Jahrb. prakt. Chem., Bd. XII, p. 168; DESSAIGNES, Compt. rend., Tome XXXVII, p. 382. — 5) P. BOLLEY, Lieb. Ann., Bd. LXXXVI, p. 44 (1853). — 6) PFAFF, Berzelius' Jahresber., Bd. VII, p. 216 (1826). — 7) H. DEMARÇAY, Ann. chim. phys. (2), Tome LVI, p. 429 (1834). — 8) WINCKLER, Lieb. Ann., Bd. IV, p. 230 (1833). — 9) PROBST, Lieb. Ann., Bd. XXXI, p. 241.

WICKE[1]) aus Corydalisarten. Hier scheint sie sich an Stelle der Apfelsäure vorzufinden.

Fumarsäure bildet wie die Bernsteinsäure ein unlösliches Eisensalz. Vielleicht dürfte sich die NEUBERGsche Probe auf Bernsteinsäure auch auf Fumarsäure anwenden lassen. Über die übrigen Säuren der Bernsteinsäuregruppe besitzen wir nur geringe Kenntnisse in pflanzenbiochemischer Hinsicht. LIPPMANN[2]) gewann aus der Rübenmelasse Oxyglutarsäure und zwar α-Oxyglutarsäure, später aus dem Rübensafte Glutarsäure und die homologe Adipinsäure.

Der chemische Ausgangspunkt der dreibasischen Gruppe der Zitronensäure ist die Tricarballylsäure; die Zitronensäure ist jedoch die am weitesten verbreitete Säure dieser Gruppe. Man unterschied sie schon in den ältesten Zeiten von Weinsäure und Kleesäure, und lernte sie bald außer ihrem Vorkommen in Citrusfrüchten von einer größeren Zahl von Pflanzen aus verschiedenen Organen kennen. ADET[3]) fand sie in der Ananasfrucht, VAUQUELIN und FOURCROY[4]) wiesen zitronensauren Kalk in Allium Cepa, später VOGEL[5]) auch in der Zwiebel von Urginea maritima nach. Rein dargestellt wurde sie 1784 durch SCHEELE aus Zitronensaft, und SCHEELE fand sie in zahlreichen anderen Früchten auf. Sie ist eine der allerverbreitetsten Pflanzensäuren. Im Fruchtkörper von Hutpilzen wird Zitronensäure durchaus nicht selten gefunden [DESSAIGNES, LÉFORT[6])]; der letztgenannte Autor wies sie auch in Tuber cibarium nach.

Von großer Bedeutung war die Beobachtung WEHMERS[7]), daß eine Reihe von Schimmelpilzen, auf Zuckerlösung gezogen, reichlich Zitronensäure produzieren, ähnlich wie andere Pilze Oxalsäure. Als Zitronensäurebildner erkannte WEHMER Mucor pyriformis, Penicillium luteum und endlich die von ihm neuentdeckten Citromyces glaber und Pfefferianus. Vielleicht hat hier die Zitronensäureentstehung eine ähnliche biochemische Bedeutung, wie die Bildung von Oxalsäure durch Aspergillus niger und Penicillium glaucum.

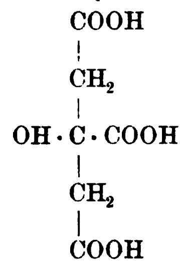
Aus den erwähnten Arbeiten WEHMERS kann auch ersehen werden, inwiefern bei Raphiden und anderen kristallinischen Ablagerungen in Pflanzen die Möglichkeit vorliegt, daß es sich um Kalkcitrat und nicht in allen Fällen um Oxalat handelt. In Zitronen steigt der Säuregehalt des Saftes auf 7—9 Proz. Zitronensäure; andere Säuren sind hier nur in sehr kleiner Menge zugegen. 1000 kg guter Zitronen geben etwa 55 kg Zitronensäure, 1000 kg Johannisbeeren etwa 7,5—10 kg. 1 Liter des Saftes unreifer Morusfrüchte enthält 26,85 g Zitronensäure [WRIGHT und PATTERSON[8])]. Zitronensäure ist sodann enthalten in den Früchten von Fragaria [PARIS[9])], von Solanum Lycopersicum [BOTH, BRIOSI und GIGLI[10])], in den Beeren von Rhus aromatica neben Apfelsäure und Oxal-

---

1) W. WICKE, Lieb. Ann., Bd. LXXXVII, p. 225 (1853). — 2) O. v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 1156 (1882). — 3) P. A. ADET, Ann. chim., Tome XXV; Crells Ann., 1800, Bd. II, p. 191. — 4) FOURCROY u. VAUQUELIN, Ann. de chim., Tome LXV, p. 161 (1808). — 5) VOGEL, Schweigg. Journ., Bd. VI, p. 101 (1812). — 6) DESSAIGNES, Compt. rend., Tome XXXVII, p. 782; LÉFORT, Journ. pharm. chim. (3), Tome XXIX, p. 190; Tome XXXI, p. 440. — 7) C. WEHMER, Beiträge zur Kenntnis einheim. Pilze, Heft I (1893); Ber. bot. Ges., Bd. XI, p. 333 (1893); Chem.-Ztg., 1897, p. 1022; P. MAZÉ u. A. PERRIER, Annal. Inst. Pasteur, Tome XVIII, p. 553 (1904). — 8) WRIGHT u. PATTERSON, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 152 (1878). — 9) G. PARIS, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 1114. — 10) BOTH, Just bot. Jahresber., 1890, Bd. II, p. 429; G. BRIOSI u. T. GIGLI, Chem. Centr., 1890, Bd. II, p. 10.

säure [CLAASSEN [1])], in den Beeren von Vaccinium Myrtillus [VOGEL [2])], Vitis Idaea, Oxycoccos [nach KOSSOWITSCH [3]) etwa 2,5 Proz.] macrocarpum [PRESCOTT, FERDINAND [4])]; sodann in den Blättern von Nicotiana [GOUPIL [5])], von Cephalanthus occidentalis [CLAASSEN [6])], von Plantago [ROSENBAUM [7])], von Chelidonium (HAITINGER); Magnesiumcitrat findet sich im Safte der Zuckerhirse vor [OMA CARR [8])], Zitronensäure im Zuckerrohr [SHOREY [9])]; auch die Zuckerrübe enthält Zitronensäure [BEHR [10])], desgleichen die Wurzel von Evonymus europaea (NAYLOR und CHAPLIN). In verschiedenen Leguminosensamen: Faba, Vicia sativa, Pisum, Phaseolus fand RITTHAUSEN [11]) Zitronensäure, in Lupinensamen BELZUNG [12]).

Die Zitronensäure ist eine Oxytricarballylsäure:



Ein chemischer Zusammenhang mit dem Traubenzucker ist von ihr nicht erweisbar. SABANIN und LASKOWSKY [13]) fanden, daß zitronensäurehaltige Fruchtsäfte mit Ammoniak in geschlossenen Röhrchen einige Stunden auf 120° erhitzt, und dann an der Luft geöffnet stehend blaugrün gefärbte Produkte liefern. MANN [14]) ließ etwa gleiche Gewichtsteile Zitronensäure und Glyzerin zum Trocknen eindampfen und kochte die Masse mit Ammoniak; nach Entfernung des überschüssigen NH_3 gibt Wasserstoffperoxyd damit eine intensiv grüne Färbung. Auch Salpetersäure erzeugt diese Reaktion, welche aber hier in Dunkelblau übergeht. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure oder Oxydation gibt Zitronensäure Acetondikarbonsäure und CO. Darauf beruhen einige für Zitronensäure empfohlene Reaktionen. STAHRE [15]) oxydiert Zitronensäure mit $KMnO_4$ und setzt etwas Bromwasser zu: es entsteht ein Niederschlag von Bromoform. DENIGÈS [16]) schlug vor, die zu prüfende Lösung mit Quecksilbersulfatlösung und $KMnO_4$ zu versetzen; die Flüssigkeit wird dann entfärbt und gibt einen Niederschlag, welcher auf der Fällbarkeit der Acetondikarbonsäure mit $HgSO_4$ beruht. Nach SPICA und MERK [17]) wendet man Erwärmen der zitronensäurehaltigen Lösung mit

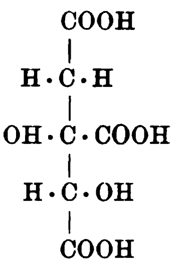
1) CLAASSEN, Just bot. Jahresber., 1890, Bd. II, p. 300. — 2) VOGEL, Schweigg. Journ., Bd. XX, p. 412 (1817). — 3) P. KOSSOWITSCH, Ber. chem. Ges., Bd. XX, Ref. p. 549 (1887). Schon durch SCHEELE: Crells Ann., Bd. X, p. 291 entdeckt! J. APARIN, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 1450. — 4) PRESCOTT, Just bot. Jahresber., 1878, Bd. I, p. 251; FERDINAND, ibid., 1880, Bd. I, p. 385. — 5) E. GOUPIL, Ann. chim. phys. (3), Tome XVII, p. 503 (1846). — 6) E. CLAASSEN, Chem. Centr., 1890, Bd. II, p. 326. — 7) ROSENBAUM, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. I, p. 232. — 8) OMA CARR, Chem. Centr., 1893, Bd. II, p. 499. — 9) SHOREY, Just bot. Jahresber., 1894, Bd. I, p. 442. — 10) A. BEHR, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 351 (1877). — 11) RITTHAUSEN, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIX, p. 357 (1884). — 12) BELZUNG, Journ. de Bot., Tome VIII, p. 213; Tome V, p. 25 (1891). — 13) A. SABANIN u. LASKOWSKY, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XVII, p. 73 (1878). — 14) C. MANN, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXIV, p. 201 (1885). — 15) STAHRE, Chem. Centr., 1895, Bd. II, p. 418. — 16) G. DENIGÈS, Hygien. Rundschau, 1900, p. 1156; Compt. rend., Tome CXXVIII, p. 680 (1899). — 17) B. MERK, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 1396; SPICA, Gazz. chim. ital., Vol. XXXI (II), p. 61 (1901).

Schwefelsäure an, verdünnt mit Wasser, macht alkalisch und setzt Nitroprussidnatrium, das bekannte Acetonreagens, zu. MÖSSLINGER[1]) benützte zum Zitronensäurenachweis im Weine Bleiacetat in gesättigter Lösung. Zitronensäure gibt hiermit einen Niederschlag oder eine Trübung, welche beim Erwärmen verschwindet und beim Erkalten wiederkehrt. Ist gleichzeitig viel Apfelsäure zugegen, so versagt nach SCHINDLER[2]) diese Probe.

Über die Nachweisung der Zitronensäure neben Weinsäure sind die Angaben von PARIS[3]) zu vergleichen. Zur quantitativen Zitronensäurebestimmung sei auf die Mitteilungen von WEHMER und von SPAETH[4]) verwiesen.

Wässerige Zitronensäurelösungen werden durch Kalkmilch in der Kälte noch nicht gefällt, sondern erst beim Kochen. Das ausfallende Tricalciumcitrat ist in Kalilauge unlöslich. Die meisten quantitativen Methoden zur Bestimmung der Zitronensäure bedienen sich der Fällung als Kalksalz in der Siedehitze.

Oxyzitronensäure fand v. LIPPMANN[5]) im Rübensaft; er gab ihr die Formel:



Die Substanz ist jedoch nicht optisch aktiv.

Tricarballylsäure:

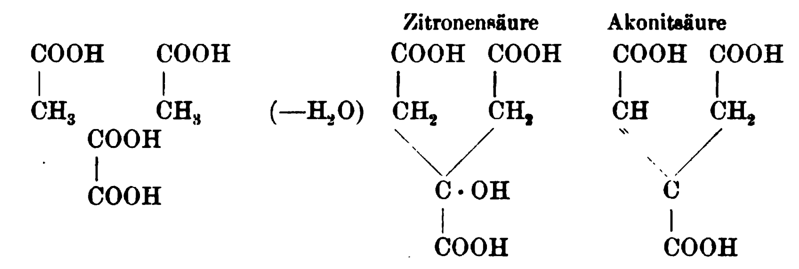
COOH
|
CH_2
|
CH · COOH
|
CH_2
|
COOH

zu der die Zitronensäure als Oxysäure gehört und welche man aus Zitronensäure durch Reduktion erhält, ist, wie man schon a priori aus ihrer nahen Verwandtschaft mit Zitronensäure schließen dürfte, ebenfalls ein im pflanzlichen Stoffwechsel entstehendes Produkt. LIPPMANN[6]) wies Tricarballylsäure im Safte unreifer Runkelrüben und in den Rückständen der Rübenzuckerfabrikation nach. Dieses Vorkommen dürfte kaum ein vereinzeltes sein, doch fehlen noch anderweitige Angaben.

1) MÖSSLINGER, Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 549. — 2) J. SCHINDLER, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1016. — 3) G. PARIS, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 205; O. v. SPINDLER, Chem.-Ztg., Bd. XXVIII, p. 15 (1904). — 4) E. SPAETH, Zeitschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genußmittel, Bd. IV, p. 529 (1901); O. v. SPINDLER, Chemik.-Ztg., Bd. XXVII, p. 1263 (1903). — 5) E. O. v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1078 (1883). — 6) v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 707 (1878); Bd. XII, p. 1649 (1879).

Die mit der Tricarballylsäure nächstverwandte ungesättigte **Akonitsäure**: COOH—CH_2—C·COOH = CH—COOH kann aus Zitronensäure durch Wasserentziehung leicht erhalten werden[1], und geht andererseits durch Wasserstoffaddition in Tricarballylsäure über. Ihr Vorkommen ist in verschiedenen Pflanzengruppen sichergestellt, und vielleicht begleitet sie in kleiner Menge die Zitronensäure häufiger, als bisher bekannt ist. Sie erhielt ihre Benennung von dem ersten Fundorte, den Knollen und den Blättern verschiedener Aconitumarten [BRACONNOT, BENNERSCHEIDT[2]]; WICKE[3]) wies die Säure auch in Delphinium Consolida nach. Sodann sind Adonisarten, besonders A. vernalis als Akonitsäure enthaltend bekannt [LINDEROS, TRAPANI, ORLOW[4]]. Im Safte der Zuckerrübe wies LIPPMANN[5]) Akonitsäure nach. Die Säure ist sodann auch angegeben als vorkommend im Zuckerrohrsafte und Kolonialzucker [BEHR[6]], sowie im Safte von Sorghum saccharatum [PARSONS[7]]. Die „Achilleasäure" ist nach HLASIWETZ[8]) nichts anderes als Akonitsäure. Ebenso konnte BAUP[9]) die von BRACONNOT aus Equisetum isolierte „Equisetsäure" mit Akonitsäure identifizieren.

Zum Unterschiede von Zitronensäure ist die Akonitsäure in Äther leicht löslich. Auch in biochemischer Hinsicht bemerkenswert ist die Synthese der Akonitsäure aus Essigsäure und Oxalsäure, welche CLAISEN und HORI[10]) unter Benützung des Oxalessigäthers gelungen ist. Beim Stehen mit Kaliumacetat kondensiert sich der Oxalessigäther schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Akonitoxaläther. Den Zusammenhang in dieser Reaktion kann man sich durch folgendes Schema verständlich machen:



An die Gruppe der Zitronensäure sei die **Chelidonsäure** angereiht, $C_7H_4O_6$, welche durch PROBST[11]) in den Blättern von Chelidonium majus neben viel Apfelsäure und Bernsteinsäure aufgefunden worden ist. In neuerer Zeit ergab sich das Vorkommen der Chelidonsäure auch in Veratrum, indem E. SCHMIDT[12]) nachwies, daß die vom Veratrumrhizom angegebene „Yervasäure" nichts anderes als Chelidonsäure ist.

1) Vgl. ANSCHÜTZ u. KLINGEMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 1953 (1885). — 2) H. BRACONNOT, Ann. chim., Tome LXV, p. 277 (1808); BENNERSCHEIDT, Berzelius' Jahresber., Bd. X, p. 189 (1831); v. WASOWICK, Arch. Pharm., Bd. XI, p. 193 (1879). — 3) W. WICKE, Lieb. Ann., Bd. XC, p. 98 (1854). — 4) F. LINDEROS, Lieb. Ann., Bd. CLXXXII, p. 365; Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1441 (1876); N. ORLOW, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 202; P. TRAPANI, Biochem. Centr., 1903, Ref. 442. — 5) v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1649 (1879). — 6) A. BEHR, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 351 (1877). — 7) H. B. PARSONS, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 1763 (1882). — 8) HLASIWETZ, Wien. Akad., Bd. XXIV, p. 268 (1857). — 9) S. BAUP, Ann. chim. phys. (3), Tome XXX, p. 312 (1850). — 10) L. CLAISEN u. E. HORI, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 120 (1891). — 11) PROBST, Lieb. Ann., Bd. XXIX, p. 116 (1838). Später: LERCH, ibid., Bd. LVII, p. 273 (1846); O. LIETZENMAYER, Dissert. Erlangen, 1878. — 12) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXXIV, p. 513 (1886).

Über die Natur der Chelidonsäure haben die Untersuchungen von HAITINGER und LIEBEN[1]) Licht verbreitet. Chelidonsäure zerfällt beim Kochen mit Alkalien unter Wasseraufnahme in Aceton und Oxalsäure. Mit Ammoniak ergibt sie Ammonchelidonsäure, die, mit Zinkstaub reduziert, Pyridin liefert. Infolgedessen wird der Chelidonsäure die Konstitutionsformel:

```
          COOH
           |
          C = CH
        /        \
      O            CO
        \        /
          C = CH
           |
          COOH
```

zugeteilt. Sie enthält einen sechsgliedrigen sauerstoffhaltigen Ring und ist den Dikarbonsäuren des Pyrons zuzurechnen. CLAISEN[2]) stellte Chelidonsäure synthetisch dar durch Erwärmen von Acetondioxaläther mit rauchender Salzsäure.

Die einbasischen Oxysäuren sind bisher als Produkte des pflanzlichen Stoffwechsels nicht allzu oft nachgewiesen worden, und manche Befunde bedürfen noch der Bestätigung.

Glykolsäure kommt nach SHOREY[3]) reichlich im Zuckerrohr vor, und es ist diesem Autor zufolge nicht unmöglich, daß die Apfelsäure und Akonitsäure, die im Zuckerrohre angezeigt worden sind, lediglich nicht richtig erkannte Glykolsäure waren. SHOREY stellte auch fest, daß die bei Phanerogamen erst sehr selten nachgewiesene Aminoessigsäure im Saccharumstamme vorkommt.

Glykolsäure ist ferner durch ERLENMEYER und HOSTER[4]) für unreife Vitisbeeren angegeben worden, für die Blätter von Ampelopsis durch GORUP BESANEZ[5]). Bei der Reife schwindet aus den Traubenbeeren die Glykolsäure [BRUNNER und BRANDENBURG[6])]. Vielleicht ist in biochemischer Hinsicht zu beachten, daß Glykolsäure aus Glyzerin bei der Oxydation in alkalischer Lösung mit Silberoxyd in guter Ausbeute erhalten wird. Eine Vorschrift, auf diesem Wege Glykolsäure zu erhalten, stammt von KILIANI[7]). Erwähnt sei schließlich, daß LIPPMANN die Anwesenheit von Glykolsäure im Safte der Zuckerrübe erwiesen hat.

Bezüglich der Milchsäure hat die Entstehung dieser Säure durch Zuckerspaltung ohne Sauerstoffaufnahme, wie sie in der Milchsäuregärung durch zahlreiche aërobe und anaërobe Bakterien vorliegt, bereits in Bd. I ihre Würdigung gefunden (p. 263). Es ist noch unbekannt, ob die Milchsäure in bakteriellen Stoffwechselvorgängen auch auf anderem Wege entstehen kann; ausgeschlossen ist es nicht, daß sie als Produkt von Oxydation oder Ammoniakabspaltung in geringer Menge hier und da auftreten könnte. Von höheren Pilzen ist überhaupt keine Bildung von Milchsäure im Stoffwechsel sicher bekannt geworden. Die älteren Angaben von SCHOONBRODT für das Mutterkorn, und für Helvella esculenta von SCHRADER[8]) sind jedenfalls sehr zweifelhaft. Daß bei Phanerogamen

1) L. HAITINGER u. LIEBEN, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1259 (1883); Monatshefte Chem., Bd. II, p. 485 (1881); Bd. VI, p. 279, 339 (1885). — 2) L. CLAISEN, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 111 (1891). — 3) SHOREY, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXI, p. 45 (1898). — 4) ERLENMEYER u. HOSTER, Zeitschr. Chem. Pharm., Bd. VII, p. 212. — 5) GORUP BESANEZ, Lieb. Ann., Bd. CLXI, p. 229. — 6) H. BRUNNER u. BRANDENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 982 (1876). — 7) KILIANI, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 2414 (1883). — 8) SCHRADER, Schweigg. Journ., Bd. III, p. 389.

Milchsäure als Stoffwechselprodukt entstehen kann, ist angesichts des reichlichen Auftretens von Milchsäure im tierischen Stoffwechsel nicht als ausgeschlossen zu betrachten, doch sind die wenigen vorliegenden Beobachtungen hierüber unbestätigt und vereinzelt geblieben. DOTT[1]) gab vor längerer Zeit an, daß im Wasserextrakte von Weidenrinde inaktive Milchsäure nachzuweisen sei; WINDISCH[2]) meinte sichergestellt zu haben, daß im Safte von Kartoffelknollen, in Gerste und Mais auch ohne Mikrobengärung Milchsäure gebildet werde. EYMARD[3]) endlich behauptete, daß der Saft von Eriobotrya japonica milchsaures Kali enthalte. Weitere und besser sichergestellte Angaben liegen aber nicht vor. Vielleicht tritt Milchsäure als Zwischenprodukt bei der Alkoholgärung des Zuckers regelmäßig auf.

Glyoxylsäure findet sich nach den Angaben von BRUNNER und CHUARD[4]) in unreifen Weinbeeren und in vielen grünen Pflanzenteilen. Bei zunehmender Reife soll die Säure aus den Früchten verschwinden. ORDONNEAU[5]) hat jedoch die Existenz der Glyoxylsäure in unreifen Vitisbeeren in Zweifel gezogen, und gibt an, nur Weinsäure und Apfelsäure darin gefunden zu haben. Auch die Angabe von STOLLE[6]), wonach sich in den Beeren von Vaccinium Oxycoccos Glyoxylsäure nachweisen lasse, ist nicht ohne Widerspruch geblieben. Doch hat LIPPMANN die Existenz der Glyoxylsäure auch noch von einem anderen Objekt, dem Safte der Zuckerrübe, angegeben. Es wird jedenfalls noch weiterer Nachforschungen bedürfen, ehe Sicheres über die Bedeutung der Glyoxylsäure im pflanzlichen Stoffwechsel berichtet werden kann.

Die Säuren der Essigsäurereihe sind in kleinen Mengen in den verschiedensten Pflanzen und Pflanzenorganen als häufige und regelmäßig erscheinende Stoffwechselprodukte nachgewiesen. Ihre Entstehung kann sicher in der verschiedensten Weise zustande kommen. Sehr lehrreich sind hierbei die Verhältnisse bei Bakterien, welche die Fettsäuren der Essigsäurereihe in mannigfaltigen Spaltungsprozessen aus Zucker und Kohlenhydraten ebensowohl wie aus Eiweißstoffen zu erzeugen vermögen. Bei den höheren Pflanzen sind auch einzelne Stoffwechselprozesse, welche zur Bildung von niedrigen oder höheren Gliedern dieser Reihe führen, kaum mit Sicherheit bekannt. Die Bildung von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure etc. durch bakterielle Stoffwechselvorgänge ist in früheren Kapiteln über Kohlenhydratumsatz (Bd. I, Kap. XIII) und über Eiweißumsatz (Bd. II, Kap. XXX) wiederholt ausführlich gewürdigt worden und andere einschlägige Prozesse sind noch an anderer Stelle dieses Kapitels darzulegen. Hier mögen nur eine Reihe von Befunden, welche höhere Pflanzen betreffen, kurz berührt werden.

Die verschiedenen Angaben über Auffindung von Ameisensäure in Organen grüner Pflanzen sind zum größten Teile in einer Untersuchung von BERGMANN[7]) zusammengestellt worden. Dieser Forscher fand selbst Ameisensäure als sehr allgemein nachweisbares Stoffwechselprodukt; über die angewendeten Methoden zum Nachweise der Säure sei auf die zitierte Arbeit selbst verwiesen. Ameisensäure fand sich in einer Reihe von Früchten: Sapindus Saponaria, Tamarindus indica [GORUP BESANEZ[8])],

1) DOTT, Pharm. Journ. Tr., 1877, p. 221. — 2) W. WINDISCH, Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 711. — 3) EYMARD, Journ. pharm. chim. (5), Tome XXI (1890). — 4) H. BRUNNER u. E. CHUARD, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 595 (1886); Bull. soc. chim. (3), Tome XIII, p. 126 (1895). Über Glyoxylsäure: H. DEBUS, Proceed. chem soc., Vol. XX, p. 184 (1904). — 5) CH. ORDONNEAU, Bull. soc. chim. (3), Tome VI, p. 261 (1891). — 6) F. STOLLE, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 343. — 7) E. BERGMANN, Bot. Ztg., 1882, p. 731. — 8) GORUP BESANEZ, Lieb. Ann., Bd. LX, p. 369; Bd. CLXII, p. 219.

Ceratonia siliqua [REDTENBACHER[1])], unreifen Wachholderbeeren [ASCHOFF[2])], unreifen Trauben [ERLENMEYER[3])], Gingko biloba [BÉCHAMP[4])], Arctostaphylos Uva ursi [SSANOTZKI[5])]; in Tannennadeln und im Kraute von Urtica [GORUP[6])], im Milchsafte von Bassia latifolia [HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN[7])]; anscheinend verbreitet in Wurzelspitzen [GOEBEL, CZAPEK[8])]; im Safte von Sorghum saccharatum [WILEY und MAXWELL[9])]. BERGMANN wies weiter Ameisensäure in Vaucheria nach. Von Pilzen wurde das Mutterkorn als ameisensäurehaltig angegeben [MANNASSEWITZ[10])]. REINKE und RODEWALD[11]) fanden auch im Plasmodium von Fuligo septica Ameisensäure.

Die Bedeutung aller dieser Befunde ist durchaus unklar und wahrscheinlich in äußerst verschiedenen Richtungen gelegen. Die Möglichkeiten der Entstehung von Ameisensäure im Stoffwechsel existieren jedenfalls in kaum übersehbarer Zahl. So ist z. B. zu entscheiden, ob im Stoffwechsel Ameisensäure durch Kohlensäureabspaltung aus Oxalsäure entstehen kann etc., und die Darstellung von ERLENMEYER, wonach die in grünen Pflanzenteilen vorfindliche Ameisensäure ein Produkt der Reduktion der CO_2 im Sonnenlichte durch den Chlorophyllapparat darstellen soll, ist keinesfalls eine durch überzeugende Gründe nahegelegte Eventualität.

Über quantitative Ameisensäurebestimmung sei auf die Angaben von SCALA[12]) und von FREYER[13]) verwiesen.

Nach den Angaben von BERGMANN ist Essigsäure in ähnlicher Weise außerordentlich verbreitet wie die Ameisensäure und häufig mit dieser zusammen vorgefunden, so in den erwähnten Früchten (Gingko), in Milchsaft (Bassia, wo sie nach HECKEL mit Ameisensäure zusammen etwa $^1/_2$ Proz. des Materials bildet), ferner im Sorghumstammsaft (WILEY und MAXWELL); älteren Angaben von MIRBEL[14]) zufolge wird sie auch frei im sauren Safte von Cicer arietinum gefunden; FUNKE[15]) gab von der Wurzel der Inula Helenium Essigsäure an etc. In einer Reihe von Hutpilzen fand BRACONNOT Kaliumacetat. Auch Essigsäure kann in äußerst verschiedener Weise aus Kohlenhydraten, Eiweißsubstanzen und anderen Kohlenstoffverbindungen entstehen, und ist möglicherweise manchmal ein wirkliches Oxydationsprodukt, vom Äthylalkohol stammend. Sie wird oft als Ester aliphatischer und aromatischer Stoffe beobachtet; erinnert sei an das n-Hexyl- und n-Oktylacetat in Heracleum, sowie an die nicht seltenen Essigsäure-Borneolester. Propionsäure ist selten gefunden worden. Sie ist fraglich von den Früchten des Gingko biloba (BÉCHAMP); in den Blüten von Achillea Millefolium soll sie nach KRÄMER[16]) vorkommen; für Amanita muscaria wurde sie durch BORNTRÄGER[17]) angegeben. Normalbuttersäure wies REDTENBACHER[18])

1) REDTENBACHER, Lieb. Ann., Bd. LVII, p. 177. — 2) ASCHOFF, Arch. Pharm., Bd. XL, p. 272. — 3) ERLENMEYER, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 634 (1877). — 4) BÉCHAMP, Ann. chim. phys. (4), Tome I, p. 288 (1864). — 5) T. F. SSANOTZKI, Chem. Centr., 1893, Bd. II, p. 1096. — 6) GORUP BESANEZ, Journ. prakt. Chem., Bd. XLVIII, p. 191. — 7) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., T. CVII, p. 949. — 8) GOEBEL, Pflanzenbiolog. Schilderung., Bd. II (1891), p. 211; CZAPEK, Jahrb. f. wiss. Bot., Bd. XXIX, p. 336 (1896). — 9) WILEY u. MAXWELL, Amer. chem. Journ., Vol. XII, p. 216 (1890). — 10) MANNASSEWITZ, Journ. f. Pharm., 1867. — 11) REINKE u. RODEWALD, Stud. üb. d. Protopl. (1881), p. 32. — 12) A. SCALA, Chem. Centr., 1890, Bd. II, p. 566. — 13) F. FREYER, Chem.-Ztg., Bd. XIX, p. 1184 (1895). — 14) BRISSEAU-MIRBEL, Elémens de Physiol., Tome I, p. 182. — 15) FUNKE, Trommsdorffs Journ. Pharm., Bd. XVIII (1810). — 16) KRÄMER, Arch. Pharm. (2), Bd. LI, p. 18. — 17) BORNTRÄGER, Neues Jahrb. d. Pharm., Bd. VIII, p. 222. — 18) REDTENBACHER, Lieb. Ann., Bd. LVII, p. 177 (1846).

in den Früchten von Ceratonia siliqua nach in einer Menge von 0,6 Proz.; GORUP BESANEZ[1]) fand sie in alten Früchten von Sapindus saponaria und Tamarindus indica; WUNDER[2]) gab sie an für Anthemis nobilis, KRÄMER[3]) für Tanacetum vulgare und Arnica montana. Nach GRÜNZWEIG[4]) ist im Johannisbrot Isobuttersäure zugegen, ebenso in Arnica und Anthemis (daselbst als Isobutylester).

Normal-Valeriansäure ist als pflanzliches Stoffwechselprodukt nicht vorgefunden worden; jedoch verschiedenfach Isovaleriansäure in Blättern und Blüten. Angaben hierüber finden sich bei HUSEMANN und HILGER[5]) zusammengestellt.

Von der Capronsäure gilt Ähnliches.

Caprylsäure soll nach BÉCHAMP auch in Gingkofrüchten vorkommen.

Von ungesättigten nicht hydroxylierten Säuren ist endlich noch der Sorbinsäure zu gedenken, welche sich in den reifen und unreifen Früchten von Sorbus Aucuparia findet. Die älteren Forscher [BRACONNOT, VAUQUELIN, DONOVAN u. a.[6]) verwechselten häufig die reichlich im Sorbusbeerensafte vorkommende Apfelsäure mit anderen Säuren. Die Sorbinsäure $C_6H_8O_2$ wurde erst von HOFMANN[7]) rein abgeschieden. Sorbinsäure ist der einfachste Vertreter der Reihe einbasischer aliphatischer Säuren mit zwei Doppelbindungen: $CH_3—CH=CH—CH=CH—COOH$ und wurde bereits wiederholt synthetisch dargestellt[8]). Die gleichzeitig im Vogelbeerensafte vorkommende Parasorbinsäure ist nach DOEBNER[9]) eine laktonartige Verbindung der Form

```
CH3—CH2—CγH—CH=CH             CH3—CδH—CH2—CH=CH
        |      |      oder         |           |
        O——————CO                  O———————————CO
```

sie geht beim Erwärmen mit Ätzkali in die isomere Sorbinsäure über.

§ 13.
Methodische Hinweise.

Der Nachweis der verschiedenen Pflanzensäuren, welche in demselben Untersuchungsmaterial gemeinsam vorkommen, ist selbst in qualitativer Hinsicht in den meisten Fällen durchaus keine leichte Aufgabe. Die Löslichkeit der einzelnen Säuren in Äther, Alkohol etc. [Angaben hierüber lieferte BOURGOIN[10])] ist hierzu kein brauchbares Mittel. Ein schon von ROSE[11]) (1834) studiertes wichtiges Merkmal bietet hingegen die verschiedene Löslichkeit der Kalksalze; doch genügt auch dieses zur Trennung nicht in allen Fällen.

Als Beispiel eines Trennungsganges sei das von HILGER und CROSS[12]) ausgearbeitete Verfahren kurz angeführt. Man teilt vorerst

1) GORUP BESANEZ, Lieb. Ann., Bd. LXIX, p. 369. — 2) WUNDER, Journ. prakt. Chem., Bd. LXIV, p. 499. — 3) KRÄMER, Arch. Pharm. (2), Bd. LIV, p. 9. — 4) GRÜNZWEIG, Lieb. Ann., Bd. CLVIII, p. 117. — 5) HUSEMANN u. HILGER, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., Bd. I, p. 191. — 6) BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2), Tome VI, p. 239 (1817); VAUQUELIN, ibid., p. 337; DONOVAN, ibid. (2), Tome I, p. 281 (1816). — 7) A. W. HOFMANN, Lieb. Ann., Bd. CX, p. 129 (1859). — 8) Vgl. DOEBNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2140 (1900); JAWORSKY u. REFORMATZKY, ibid., Bd. XXXV, p. 3633 (1902). — 9) O. DOEBNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 344 (1894). — 10) E. BOURGOIN, Ann. chim. phys. (5), Tome XIII, p. 400 (1878). — 11) H. ROSE, Pogg. Ann., Bd. XXXI, p. 209 (1834). — 12) HILGER u. CROSS, Landw. Versuchst., Bd. XXXIII, p. 184 (1887).

die Kristallisation oder Lösung in zwei Teile: I. Wird mit alkoholischem Kaliumacetat und $^1/_2$ Volumen Alkohol versetzt mehrere Tage in der Kälte stehen gelassen; dabei scheidet sich der allergrößte Teil der Weinsäure als Kaliumbitartrat ab. Das Filtrat vom Bitartrat wird nun bis zur schwach sauren Reaktion durch Kalkwasser abgestumpft; hierbei fällt oxalsaurer Kalk aus. Wenn man nun vollständig neutralisiert und längere Zeit stehen läßt, so scheidet sich weinsaurer, oxalsaurer und zitronensaurer Kalk ab. Der Niederschlag wird nun 10 Minuten lang mit Kalilauge gekocht: hierbei geht das Tartrat in Lösung, Citrat und Oxalat bleiben ungelöst. Essigsäure löst vom ungelösten Rückstande nur Citrat, aber kein Oxalat. Das Filtrat von dem Niederschlage kann Calciummalat enthalten, welches auf Zufügen von 2—3 Volum. Alkohol ausfällt. Das alkoholische Filtrat von dieser Malatfällung wird mit Bleiacetat gefällt. Durch Schwefelwasserstoff wird die Bleifällung in gewohnter Weise zerlegt, und nach Entfernung des H_2S und Einengung $CuSO_4$ zugefügt. Eventuell scheidet sich nun das schwerlösliche glykolsaure Kupfer aus. Das Filtrat vom Bleiniederschlage kann noch Bernsteinsäure enthalten, von der man die unlöslichen Fe- und Ba-Salze, sowie die NEUBERGsche Pyrrolprobe erhalten kann. II. Wird mit Ammoniak neutralisiert und bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Man neutralisiert nochmals, setzt 2 Volum. Alkohol zu und läßt mehrere Tage stehen. Nun kristallisieren aus: Ammoniumtartrat, -Oxalat und -Citrat. Diese Kristallisation (A) wird in Wasser gelöst, mit Essigsäure angesäuert, und Kaliumacetat und Alkohol zugefügt. Es fällt Kaliumbitartrat aus, welches nach 2-tägigem Stehen abfiltriert wird. Das Filtrat gibt, mit etwas $CaCl_2$ versetzt, einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Das Filtrat vom Oxalat wird nun mit Kalkwasser neutralisiert und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Es scheidet sich zitronensaurer Kalk aus. Die Mutterlauge der Kristallisation A kann Zitronensäure und Apfelsäure enthalten. Sie wird mit Kalkwasser neutralisiert und mit Zusatz von etwas $CaCl_2$ gekocht: nun fällt zitronensaurer Kalk aus. Mit überschüssigem Alkohol kann endlich aus der darüberstehenden filtrierten Flüssigkeit das Kalksalz der Apfelsäure gefällt werden.

Das von AUBERT angegebene Verfahren zur Trennung der nicht flüchtigen organischen Säuren hat, wie BERG und GERBER[1]) dargelegt haben, mehrere Übelstände; einmal kann eine Verwechslung der Weinsäure mit Phosphorsäure unterlaufen, indem die Kalksalze beider Säuren in Essigsäure löslich und in Chlorammonium unlöslich sind; ferner kann man mittelst dieser Methode gleichzeitig Apfel- und Zitronensäure nicht nachweisen. Auch das Verfahren von DRAGGENDORFF[2]), welches auf der schwierigeren Löslichkeit von Calciumcitrat gegenüber Calciummalat in verdünntem Alkohol basiert, ist nicht sicher. BERG und GERBER fällten den ausgepreßten filtrierten Pflanzensaft zunächst mit Bleiacetat unter Vermeidung von Überschuß. Der Bleiniederschlag wurde gewaschen und mit H_2S zerlegt. Das entbleite Filtrat vom Bleisulfid wurde eingeengt, mit Kalkwasser bis zur leicht alkalischen Reaktion versetzt. Der hierbei entstehende Niederschlag A wird abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen, in Wasser suspendiert und nun Essigsäure zugefügt.

1) BERG u. GERBER, Rev. gén. Bot., Bd. VIII, p. 295 (1896); Bull. soc. chim. (3), Tome XV, p. 1050 (1896). Löslichkeitsverhältnisse der Erdalkalitartrate: H. CANTONI u. ZACHODER, Bull. soc. chim. (3), Tome XXXI, p. 1121 (1904). — 2) DRAGGENDORFF, Analyse v. Pflanzen (1882), p. 67.

Hierbei bleibt Calciumoxalat ungelöst. Von diesem wird abfiltriert, das Filtrat eingedampft und der Rückstand 1. in einer Probe mit Hilfe der Reaktion von MOHLER (Resorcin + H_2SO_4) auf Weinsäure; 2. in einer zweiten Probe mit Molybdänsalpetersäure auf Phosphorsäure geprüft. Das kalkwasserhaltige Filtrat vom Niederschlage A wird durch Ammoniumoxalat gefällt, vom Oxalatniederschlage abfiltriert und das Filtrat auf Zitronensäure und Apfelsäure geprüft. Zum Nachweise der Zitronensäure bedienten sich die genannten Autoren der Überführung in Acetondikarbonsäure durch Erwärmen in Schwefelsäure. Sie fügten zur Untersuchungsprobe das 5—6-fache Gewicht 66-proz. H_2SO_4 zu und erwärmten 1—1 $^1/_2$ Stunde auf 50—60°. Nach dem Abkühlen wurde vorsichtig mit dem 5—6-fachen Volumen Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand wurde mit Wasser aufgenommen und in zwei Teile geteilt; die eine Probe wurde mit $FeCl_3$ versetzt (violettrote Reaktion), die andere diente zur LEGALschen Reaktion. Die Apfelsäure konnte nach der von A. BERG angegebenen Reaktion erkannt werden: Gelbfärbung mit 2 Tropfen $FeCl_3$ und 2 Tropfen HCl. Diese Reaktion geben zwar Weinsäure und Zitronensäure ebenfalls. Behandelt man aber die Ammonsalze dieser Säuren mit 95-proz. Alkohol oder die festen Säuren mit alkoholischem NH_3, so geht nur das Malat in Lösung, während Citrat und Tartrat unlöslich sind. Mit dem Rückstande der alkoholischen Lösung kann die BERGsche Probe auf Apfelsäure angestellt werden.

BERG und GERBER fanden auf diese Weise, daß Mesembryanthemum cristallinum viel Zitronensäure, Oxalsäure, Apfelsäure und Phosphorsäure enthält. M. edule führt Zitronensäure und Apfelsäure, aber keine Oxalsäure. M. linguiforme enthält nur Apfelsäure reichlich, von den anderen Säuren wenig. In M. perfoliatum herrscht die Zitronensäure vor. Demnach ist die Angabe von AUBERT, wonach die einzige Säure der Mesembryanthemen Oxalsäure ist, zu berichtigen.

Über die erwähnte BERGsche Reaktion sind auch neuere Angaben von ROSENTHALER[1]) zu vergleichen, wonach man mittelst Eisenchlorid auch Weinsäure, Oxalsäure und Zitronensäure unterscheiden kann. LINDET[2]) benutzte zur Unterscheidung und Trennung der Zitronensäure und Apfelsäure die Chinin- und Cinchoninsalze. Chinin fällt in methylalkoholischer Lösung Zitronensäure als schwer lösliches saures Citrat; doch wird die Unlöslichkeit durch Gegenwart von Apfelsäure merklich herabgesetzt. Cinchonin fällt in methylalkoholischer Lösung ganz analog zuerst die Apfelsäure. Weinsäure und Zitronensäure unterscheiden sich auch durch das ungleiche Reduktionsvermögen, welches bei Weinsäure viel stärker ausgeprägt ist [SALZER[3])]. MITCHELL[4]) schlug daher vor, Ammoniumvanadat bei der qualitativen Analyse auf Pflanzensäuren zu benutzen; doch steht dem meist wohl die Gegenwart stark reduzierender anderweitiger Pflanzenstoffe störend im Wege. Kongorot bläuen, wie schon WURSTER[5]) fand, alle Pflanzensäuren, und auf Indikatoren beruhende Unterscheidungen sind bei ihnen überhaupt nicht bekannt.

Wie man sieht, sind die Methoden noch durchaus nicht hinreichend durchgearbeitet und an quantitativen Verfahren fehlt es (mit Ausnahme von Oxalsäure, und mit gewisser Reserve, der Weinsäure) noch ganz.

1) L. ROSENTHALER, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 479 (1903). — 2) L. LINDET, Compt. rend., Tome CXXII, p. 1135 (1896). — 3) SALZER, Chem. Centr., 1888, Bd. II, p. 1244. — 4) MITCHEL, Biochem. Centr., 1903, Ref. 1804. — 5) WURSTER, Physiol. Centr., Bd. I, p. 240.

§ 14.
Einige biochemische Verhältnisse der Pflanzensäuren.

Die Ansicht von LIEBIG, daß die Säuren Zwischenstufen der photosynthetischen Zuckerbildung aus Kohlensäure seien, hat sich im Laufe der Zeit immer weniger haltbar gezeigt, und schon 1867 hob HOLZNER hervor, daß man zu gunsten der genannten Anschauung nur eine Tatsache anzuführen vermöge, nämlich daß Früchte während ihrer Reifung an Säure abnehmen und an Zuckergehalt zunehmen. Doch auch diese Verhältnisse lassen sich auf anderen Wegen besser erklären, und in neuerer Zeit sind Stimmen zu gunsten der LIEBIGschen Theorie nur ganz vereinzelt abgegeben worden, so von BRUNNER und CHUARD[1]) und wenigen anderen Forschern. Es brach sich immer stärker die Auffassung Bahn, daß man die Pflanzensäuren eher als Oxydationsprodukte der Zuckerarten aufzufassen habe, und lenkte die Aufmerksamkeit auf etwaige Beziehungen zu Zucker und Kohlenhydraten. Einschlägige Überlegungen finden wir z. B. bei C. KRAUS[2]), doch ist unter den Begründern dieser neueren besser fundierten Anschauungsweise in erster Linie A. MAYER zu nennen, auf dessen grundlegende Arbeiten schon mehrfach eingegangen worden ist. Unter den weiteren Forschungen auf diesem Gebiete waren von Wichtigkeit die Arbeiten von DE VRIES über die nächtliche Säurebildung der Succulenten (1876), und dann die Untersuchungen von G. KRAUS[3]) über die Acidität des Zellsaftes. KRAUS fand allgemein bei grünen Landpflanzen die Laubblätter am stärksten sauer, die Wurzeln nur wenig. An der geringeren Acidität des Gewebesaftes der Wurzeln trägt nicht ein mit der Aufnahme von Mineralstoffen aus dem Boden zusammenhängender Umstand Schuld, weil auch in destilliertem Wasser erzogene Keimlinge das analoge Verhalten aufweisen. Die Stengelrinde erwies sich stärker sauer als das Mark. In geotropisch gekrümmten Sprossen war die Unterseite zuckerreicher und säureärmer als die Oberseite. Im wachsenden Stengel wurde gezeigt, daß von oben nach unten der Säuregehalt abnimmt und der Zuckergehalt wächst. Junge Blätter und junge Dahliaknollen sind nach KRAUS relativ säurereicher und zuckerärmer als ältere Organe. Solche Untersuchungen wurden später noch mehrfach vorgenommen, so von ASTRUC[4]) und von CHARABOT[5]). Im allgemeinen haben diese ausführlichen analytischen Arbeiten die Resultate von KRAUS bestätigt, und man darf annehmen, daß die lebhaft wachsenden Organe am meisten Säure produzieren. ASTRUC gibt sogar Koinzidenz des Wachstumsmaximums von Blattorganen mit dem Säuremaximum an; in Blüten nimmt der Säuregehalt vom Knospenzustande an bis zur völligen Entfaltung ab. In diesen Untersuchungen ist allerdings die Rolle der organischen Säuren von den anorganischen Säuren nicht getrennt untersucht worden, sondern nur die Gesamtacidität, so daß den Rückschlüssen auf die organischen Säuren aus diesen Resultaten immerhin eine gewisse Unsicherheit anhaftet. Dunkelpflanzen können nach KRAUS stärker sauren, aber auch weniger sauren Gewebssaft be-

1) H. BRUNNER u. E. CHUARD, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 595 (1886). Vgl. aber auch C. NEUBERG, Ergebn. Physiolog., III. Jahrg., Bd. I, p. 423 (1904). — 2) C. KRAUS, Neues Repert. Pharm., Bd. XXII, p. 273 (1873). — 3) GR. KRAUS, Abhandl. Naturforsch. Gesellsch. Halle, Bd. XVI (1884). — 4) A. ASTRUC, Compt. rend., Tome CXXXIII, p. 491 (1902); Recherch. sur l'acidité végét. Paris, 1903 (Thèse). — 5) E. CHARABOT u. HÉBERT, Compt. r., Tome CXXXVI, p. 1009 (1903).

sitzen, als Lichtpflanzen; dies wechselt. An das Licht gebrachte Dunkelpflanzen sah KRAUS zunächst säureärmer werden, sodann trat Säurevermehrung ein. Untersuchungen von P. LANGE[1]) haben ergeben, daß der Zellsaft von Laubblättern anscheinend regelmäßig nachts größere Acidität zeigt, welche tagsüber abnimmt. Von derselben Kalilösung waren zur Neutralisation von 1 ccm Gewebssaft erforderlich bei

Gasteria angulata,	Nachtblätter	0,8	ccm,	Tagblätter	0,6	ccm
Aloë arborescens,	„	2,2	„	„	1,7	„
Gloxinia hybrida,	„	1,8	„	„	1,5	„
Lonicera tatarica,	„	0,8	„	„	0,5	„
Ricinus communis,	„	0,9	„	„	0,6	„
Oxalis acetosella,	„	1,7	„	„	1,0	„
Rumex acetosa,	„	1,4	„	„	0,6	„
Vitis vinifera,	„	1,0	„	„	0,5	„
Philadelphus coronarius,	„	1,4	„	„	1,0	„
Aspidium Filix mas,	„	1,2	„	„	0,9	„

Eine besonders wertvolle Illustration erfuhren diese Verhältnisse durch die schönen Untersuchungen von WARBURG[2]) über die Säureanreicherung der succulenten Blätter im Dunkeln, den Säurezerfall in solchen Blättern im Lichte und dessen Beziehungen zur Kohlensäurelieferung und Kohlensäureassimilation, worauf schon ausführlich hingewiesen worden ist (Bd. I, p. 427). WARBURGs Resultate lassen kaum eine andere Deutung zu, als daß ein Teil des tagsüber gebildeten Zuckers in der Nacht zu Säuren oxydiert wird, welche sich im Dunklen anhäufen und am folgenden Tage unter dem begünstigenden Einflusse des Lichtes und der Sonnenwärme weiter verbrannt werden zu CO_2 und H_2O; die Kohlensäure dient nun neuerlich als Material zur photosynthetischen Zuckerbildung im Chlorophyllapparat.

KRAUS erklärte die Säuren für „Nebenprodukte der Atmung"; er meinte, sie seien wahrscheinlich Spaltungsprodukte von Eiweißstoffen, doch sei mit Kohlenhydraten unleugbar eine Korrelation vorhanden. Wir werden aber mit MAYER[3]) die Säuren treffender als „Zwischenprodukte der Atmung" auffassen und auch mehr als eine „Korrelation" zwischen Säuren und Zucker annehmen dürfen. So wahrscheinlich es ist, daß bei den Succulenten und in vielen anderen Fällen der Zucker als dasjenige Material zu gelten hat, aus dem die Säuren entstehen, so dürfen wir im gegenwärtigen Zeitpunkte doch eine gewisse Reserve nicht außer Acht lassen, da wir sicher wissen, daß z. B. Schimmelpilze große Mengen von Oxalsäure aus Aminosäuren, die ihnen als Kohlenstoff- und Stickstoffquelle zur Verfügung stehen, zu bilden imstande sind. Es ist jedenfalls dringend nötig, auch für Phanerogamen zu entscheiden, welcher Teil der gebildeten Säuren bei Gegenwart reichlicher Zuckermengen aus Aminosäuren gebildet werden kann, oder gebildet werden muß. Darüber ist bisher nichts bekannt, und es muß auch noch ferneren Untersuchungen überlassen bleiben, zu entscheiden, welche Verkettung bei der durch BENECKE beobachteten Förderung der Oxalsäurebildung durch Nitrate anzunehmen ist. Daß aber eine dauernde Zertrümmerung von Eiweißstoffen im Atmungsprozesse etwas unumgänglich

1) P. LANGE, Dissert. Halle, 1886. — 2) O. WARBURG, Untersuch. bot. Inst. in Tübingen, Bd. II, p. 53 (1886). — 3) A. MAYER, Landw. Versuchst., Bd. XXXIV, p. 127 (1887).

Notwendiges ist, wie z. B. KOHL und PALLADIN[1]) anzunehmen scheinen, hat bereits PFEFFER als eine ganz entbehrliche Vorstellung hingestellt, und wenn selbst auch die Aminosäuren bei der Säureproduktion eine viel bedeutsamere Rolle spielen sollten, als wir derzeit ahnen, würden wir demnach kein Recht haben, ausschließlich die Eiweißspaltung als Substrat der Atmung hinzustellen, wenngleich auf Kosten von Eiweißstoffen allein die Atmung bei Bakterien und Schimmelpilzen ohne Zweifel unterhalten werden kann.

Auch in den Untersuchungen von PURIEWITSCH[2]), welche zu den letzten über unseren Gegenstand gehören, kann man eine Reihe von Tatsachen finden, welche die unvollständige Oxydation von Kohlenhydraten als eine Hauptquelle zur Entstehung der Pflanzensäuren ansehen lassen. PURIEWITSCH hat ferner gezeigt, daß die Größe des Atmungsquotienten mit Überhandnehmen des Säurezerfalls steigt und bei Steigerung der Säureproduktion herabgesetzt wird.

Als besonders wichtiges Beispiel der Bildung und des Konsums von organischen Säuren im Pflanzenorganismus sei der Säureumsatz in reifenden Früchten einer eingehenderen Diskussion unterzogen.

Aus der mehrfach erwähnten Arbeit von WARBURG geht hervor, daß wir die an succulenten Blättern gewonnenen leitenden Ideen ungezwungen auch auf die Bedeutung der Säuren im Stoffwechsel der Früchte übertragen können: dies würde sagen, daß wir auch hier die Säuren als Oxydationsprodukte des Zuckers zu deuten hätten, und die Säureabnahme beim Reifen als eine Folge des mit Beendigung des Entwicklungsganges des Organs eintretenden Abfalls der Atmungsintensität ansehen müssen, so daß der Weiterzerfall der Säuren zu CO_2 und H_2O die Neubildung der Säuren zu übersteigen beginnt, und die starke Zuckeranhäufung in den Vordergrund tritt.

Bei WARBURG finden wir auch eine Schilderung des geschichtlichen Verlaufes dieses interessanten Problems. Die ältesten Ansichten der Chemiker über den Stoffwechsel reifender Früchte sind bei SENEBIER[3]) zusammengestellt. SENEBIER war der Anschauung, daß der Fruchtstiel die Stoffe des Fruchtsaftes bereite. Die exakten Versuche nehmen aber von SAUSSURE[4]) ihren Anfang, welcher zeigte, daß grüne Früchte sowie die Blätter Kohlensäure im Sonnenlichte assimilieren, wogegen BÉRARD[5]) unbegründete Einwendungen erhob. BÉRARD sprach sich dahin aus, daß die Säuren in reifenden Früchten keine wirkliche Abnahme aufweisen, sondern ihr Geschmack nur durch die Zunahme an Zucker gemildert würde. FRÉMY[6]) zeigte, daß Früchte Sauerstoffatmung besitzen; mit der Reife würde die Säure der Früchte nach FRÉMY durch Basen neutralisiert. Diese älteren durch zahlreiche Analysen illustrierten Untersuchungen finden sich bei MULDER[7]) zusammengestellt.

In neuerer Zeit wurde für abgetrennte Früchte gezeigt, daß auch diese eine Säureabnahme aufweisen [BEYER[8])] und daß zugleich

1) KOHL, Kalksalze u. Kieselsäure (1889), p. 310; PALLADIN, Ber. bot. Ges., Bd. V, p. 325 (1887); Einfluß des Sauerstoffes auf den Zerfall der Eiweißstoffe, 1889; Bot. Centr., Bd. XLI, p. 373 (1890). — 2) K. PURIEWITSCH, Bot. Centr., Bd. LVIII, p. 368 (1894). — 3) SENEBIER, Physiol. végét., Tome V, p. 5, 14 (1800). — 4) SAUSSURE, Recherch. chim. (1804), p. 57, 110, 129; Mémoir. soc. Génève, Tome I, p. 245; ferner COUVERCHEL, Ann. chim. phys. (2), Tome XLVI, p. 147 (1831). — 5) BÉRARD, Ann. chim. phys. (2), Tome XVI, p. 152 (1821). — 6) FRÉMY, Compt. rend., Tome XIX, p. 784 (1844); Ann. chim. phys. (3), Tome XXIV, p. 1 (1848). — 7) MULDER, Versuch ein. allg. physiol. Chem. (1844), p. 865. — 8) BEYER, Landw. Versuchst., Bd. VII, p. 353 (1864).

eine relative Zuckerzunahme erfolgt [PFEIFFER[1])]. Man schloß daraus vielfach auf einen Übergang der Säuren in Zucker. Doch hatte schon PASTEUR[2]) darauf aufmerksam gemacht, daß Säureabnahme und Zuckeranreicherung nicht parallel zu gehen brauchen, und FAMINTZIN[3]) hatte Fälle kennen gelehrt, in welchen sowohl Säure als Zucker bis zum Ende der Reife zunehmen; andererseits ging allerdings aus Untersuchungen von HILGER[4]) hervor, daß bis zur Reife Zunahme von Zucker und Abnahme an Säuren nebeneinander hergehen können. Während manche Forscher, wie BRUNNER und MERCADANTE[5]), an der LIEBIGschen Hypothese über die Säuren und deren Beziehungen zum Zucker festhielten, machte NEUBAUER[6]) 1875 darauf aufmerksam, daß der Übergang der Fruchtsäuren in Zucker aus chemischen Gründen unwahrscheinlich sei. Das allmähliche Verschwinden der Säuren beim Reifen der Weinbeeren wollte NEUBAUER durch Neutralisation durch Mineralbestandteile, namentlich durch das stetig zunehmende Kali erklären. NEUBAUER fand, daß das Knicken des Traubenstieles und die damit zusammenhängende Unterbrechung der Stoffzufuhr aus dem Pflanzenstock das Süßwerden der Beeren verhindert; die Säure nimmt stark zu, ohne daß ein Nachreifungsprozeß wie beim Kernobst erfolgt. Für Äpfel und Birnen aber fand PFEIFFER[1]) in Übereinstimmung mit anderen Forschern, daß die freie Säure im Anfange absolut zunimmt, in der Reifeperiode hingegen abnimmt; die absolute Zuckermenge nimmt kontinuierlich zu. In solchen Differenzen der Befunde für Weinreife und Kernobstreife lag es begründet, daß man für die Weinbeere früher zur Meinung kam, daß die Säuren kein Vorstadium der Zuckerbildung darstellen (NEUBAUER, SESTINI, DEL TORRE), während für die Kernobstsorten sich die Meinung von der Umbildung der Säuren in Zucker noch länger erhielt, wie wir sie auch noch in den Arbeiten von TSCHAPLOWITZ[7]) über die Nachreife der Äpfel beim Lagern finden.

NEUBAUER war, wie erwähnt, der Ansicht, daß die Säuren in der reifenden Vitisbeere nur eine Neutralisation durch die Vermehrung des Gehaltes an anorganischen Basen erfahren. Eine Reihe Untersuchungen zeigte jedoch, daß die Säuren wirklich absolut abnehmen, während der Zuckergehalt bereits konstant bleibt[8]). Man kann die Zufuhr der anorganischen Stoffe unterbrechen und so eine Bindung durch Alkalivermehrung unmöglich machen, ohne die Verminderung des Säuregehaltes in reifenden Weinbeeren aufhalten zu können [POLLACCI, MACH, PORTELE[9])]. Für die Kernobstarten aber lehrte die eingehendere Überlegung, daß die bei der normalen Reife verschwindende Säure unmöglich ausreichen kann, um die Zuckervermehrung zu verursachen; man stellte auch fest, daß während der Nachreife der Zuckergehalt fast konstant bleibt, und zuletzt nur unmerklich sinkt, während der Säuregehalt stark abnimmt; die Lävulose nimmt im Verhältnis zur Dextrose stärker bei der Zuckeranhäufung zu (MACH und KURMANN, MACH und PORTELE, l. c.).

1) PFEIFFER, Annal. Önolog., Bd. V, p. 271 (1875). — 2) PASTEUR, Études sur le vin, 1866. — 3) FAMINTZIN, Annal. Önolog., Bd. II (1872). — 4) HILGER, Landw. Versuchst., 1874, p. 245. — 5) H. BRUNNER, Bull. soc. Vaudoise des sc. nat., Tome XIII, p. 341 (1875); Just Jahresber., 1875, p. 831; MERCADANTE, Ber. chem. Ges., 1875, p. 822. Früher auch NESSLER, Der Wein (1860), p. 3. — 6) C. NEUBAUER, Annal. Önolog., Bd. V, p. 343 (1875). — 7) TSCHAPLOWITZ, Biedermanns Centr., 1879, p. 472. — 8) U. a. E. MACH, Annal. Önolog., Bd. VI, p. 409 (1877); C. PORTELE, Biedermanns Centr. Agrik.-Chem., 1879, p. 758. — 9) E. POLLACCI, Biedermanns Centr., 1878, p. 772; MACH, PORTELE, l. c.

Dadurch war wohl voll erwiesen, daß der Zucker in keinem Falle durch eine Umbildung der Säuren entsteht, und daß ferner die Abnahme an Säuregehalt bei der Reife der verschiedenen Obstgattungen ein weitverbreiteter Vorgang ist. MÜLLER-THURGAU [1]), welcher sich zur speziellen Aufgabe stellte, die Herkunft des Zuckers zu eruieren, wies nach, daß die in den reifen Weinbeeren enthaltenen Zuckermenge nicht durch eine Umwandlung der in den Chloroplasten der Frucht enthaltenen Stärke allein entstehen kann; nicht die Assimilationstätigkeit der Früchte ist es, welche den Zucker derselben erzeugt, sondern es muß das Material aus den Blättern durch deren Chlorophylltätigkeit geliefert werden.

Bezüglich des Schicksals der im Reifeprozesse verschwindenden Säuremengen äußerte sich bereits DRAGGENDORFF [2]), allerdings ohne strenge Beweise, dahin, daß sie in der Atmung (des Apfels) verbraucht würden. Für die Weinbeeren stellten SAINT-PIERRE und MAGNIEN [3]) dieselbe Anschauung etwa gleichzeitig auf. Es wäre aber auch daran zu denken, daß die gebildete Kohlensäure neuerdings, solange die Früchte assimilatorisch tätig sind, zur Zuckersynthese in den Chloroplasten verbraucht wird und nicht zur Abscheidung kommt. Der Gaswechsel reifender Früchte bedürfte überhaupt noch einer eingehenden Untersuchung, welche auch die hier vertretene Ansicht über Entstehung und Bedeutung der Säuren an einer größeren Reihe geeigneter Objekte kritisch zu prüfen hätte. Vorarbeiten hierzu hat GERBER [4]) geliefert, welcher fand, daß zuckerhaltige, fleischige Früchte während des Reifungsvorganges manchmal ein Verhältnis der CO_2-Produktion zum Sauerstoffkonsum zeigen, worin die erstere bedeutend überwiegt, $\frac{CO_2}{O_2}$ also > 1 ist, was einem Verbrauche von Säuren im Atmungsprozesse entsprechen würde. Da bei der Alkoholgärung die Relation $\frac{CO_2}{O_2}$ gleichfalls 1 weit übersteigt, so schlug GERBER vor, in dem Falle der Veratmung von Säuren von einem „Säurequotienten" im Gegensatze zum „Gärungsquotienten" zu sprechen. Zahlreiche Detailfragen bezüglich des Kohlenhydratstoffwechsels der reifenden und reifen Früchte können hier unmöglich im Rahmen einer knappen Darlegung des gesamten Sachverhaltes behandelt werden und es muß dieserhalb auf die einschlägige agrikulturchemische Literatur verwiesen werden.

Als Beispiele der quantitativen Verhältnisse der einzelnen Bestandteile während der Fruchtreife mögen hier die Untersuchungsergebnisse von JOHANSON [5]) an Pirus salicifolia L., und jene von KEIM [6]) über Prunus Avium angeschlossen werden.

1) MÜLLER-THURGAU, Annal. Önolog., Bd. VIII, p. 242 (1880). Einfluß der Belaubung des Weinstockes auf die Reife der Trauben. Weinbaukongreß Dürckheim, 1882. ALESSANDRI (Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 53) scheint eine Beziehung zwischen der Stärke in unreifen Früchten und dem Zucker reifer Früchte kaum erwiesen zu haben. — 2) DRAGGENDORFF, Just bot. Jahresber., 1878, Bd. I, p. 597. — 3) C. SAINT-PIERRE u. L. MAGNIEN, Compt. rend., Tome LXXXVI, p. 491 (1878). — 4) C. GERBER, Compt. rend., Tome CXXIV, p. 1160 (1897). — 5) E. JOHANSON, Apoth.-Ztg., Bd. VI, p. 369 (1891). — 6) W. KEIM, Zeitschr. analyt. Chem., 1891, p. 401.

Pirus salicifolia		15. Juli Proz.	30. Juli Proz.	14. Aug. Proz.	28. Aug. Proz.	14. Sept. Proz.	28. Sept. Proz.	12. Okt. Proz.
Trockensubstanz		47,29	49,29	46,58	49,06	39,59	36,30	38,01
Wassergehalt		52,79	50,71	53,42	50,94	60,42	63,69	61,99
In der trocken. Frucht	Asche	1,18	2,05	2,43	1,37	1,80	1,57	1,73
	Apfelsäure	0,06	0,34	0,85	0,78	1,11	0,67	0,79
	Zucker	1,32	1,58	2,13	3,67	9,06	9,28	11,31
	Stärke	3,50	7,04	5,96	8,30	6,53	6,40	6,84

Prunus Avium: Reifestadium:		Durchschnittsgew. v. 10 Frücht. g	Wasser Proz.	Trockensubstanz Proz.	Gesamtsäure Proz.	Zucker Proz.	Asche Proz.
Grün, erbsengroß	15. Mai	6,375	88,88	11,12	0,213	2,93	0,478
Wenig größer	21. „	8,259	83,73	16,27	0,310	3,13	0,516
Größer, gefärbt	28. „	13,210	82,13	17,87	0,412	4,42	0,646
Annähernd reif	10. Juni	30,800	83,63	16,35	0,421	9,12	0,656
Vollreif	19. „	37,190	81,22	18,78	0,462	10,26	0,739

Die Vacciniumfrüchte wurden von OMEIS[1]) und OELZE[2]) untersucht. Für die Heidelbeere konstatierte OMEIS folgenden Gang der Verhältnisse.

		Wasser Proz.	Trockensubstanz Proz.	Acidität Proz.	Invertzucker Proz.	Rohrzucker Proz.
9. Juni:	Beeren grün	82,55	17,45	0,65	0,02	0,17
25. „	Beginn der Rötung	76,87	23,13	1,62	0,42	0,74
25. „	rote Beeren	.	.	1,82	1,90	.
7. Juli:	Übergang in Blau	79,47	20,53	1,58	1,90	.
12. „	Blaureife Beeren	83,50	16,50	1,07	5,06	.

Für Vaccinium Vitis Idaea fand OELZE eine analoge Reihe von Veränderungen.

Viel untersucht sind von reifen Früchten insbesondere Äpfel und Birnen. Zahlreiche Apfelsorten analysierten TRUELLE, MACH und PORTELLE, OTTO[3]) und andere Untersucher. TRUELLE fand von den untersuchten Apfelsorten (Frankreich) am säurereichsten „Calville de Maussion" (Acidität = 2,274 Proz. H_2SO_4); manche Sorten (Fenouillet gris) waren ganz säurefrei. Der Gehalt an Invertzucker steigt in einigen Sorten bis 13—14 Proz.; auch erhebliche Mengen Rohrzucker wurden mitunter konstatiert; der weiße Calvilleapfel enthielt 5,6 Proz. Saccharose. Gegenüber den Äpfeln sind die Birnen tatsächlich sehr säurearm.

Über den Zucker der Traubenbeeren finden sich Angaben bei MACH[4]). MARTINAND[5]) wies in Traubensäften der verschiedensten Abstammung reichlich Invertin nach, wodurch die Entstehung des Invertzuckers leicht erklärlich wird. Doch dürften Invertasen sich in Früchten weit verbreitet nachweisen lassen. Durchschnittswerte für den Gehalt einheimischer Obstsorten an Zucker sind nach KÖNIG[6]) in Prozenten der Trockensubstanz:

1) TH. OMEIS, Just bot. Jahresber., 1889, Bd. I, p. 30. — 2) F. OELZE, ibid., 1890, Bd. I, p. 89 (Dissert. v. Erlangen); Reifung von Cucurbitaceenfrüchten: LECLERC DU SABLON, Compt. r., Tom. CXL, p. 320 (1905). — 3) A. TRUELLE, Bull. soc. chim., Tome XXVII, p. 398 (1877); Biedermanns Centr., Bd. VII, p. 548 (1878); MACH PORTELE, Landw. Versuchst., Bd. XLI, p. 203 (1892); R. OTTO, Gartenflora, Bd. XLVIII, p. 240 (1899); ibid., Bd. L, p. 259 (1901) u. p. 318; Chem Centr., 1901, Bd. II, p. 553; BROWNE jun., Journ. Amer. chem. Soc., Vol. XXIII, p. 869 (1901). — 4) E. MACH, Annal. Önolog.. Bd. V, p. 415 (1876). — 5) MARTINAND, Compt. rend., Tome CXXXI, p. 808 (1900). — 6) KÖNIG, Chemie d. menschl. Nahr.- u. Genußmittel, p. 769.

Apfel	47,50	Mirabelle	19,42	Erdbeere	49,97
Birne	48,49	Pfirsich	22,39	Himbeere	28,19
Zwetsche	32,35	Aprikose	24,98	Heidelbeere	23,28
Pflaume	23,51	Kirsche	50,69	Brombeere	32,67
Reineklaude	16,16	Weintraube	65,88	Maulbeere	60,10
Stachelbeere	49,30	Johannisbeere	41,71	Preißelbeere	14,71

Einzelne Apfelsorten haben über 72 Proz. der Trockensubstanz an Zucker. Nach OTTO[1]) ist der zuckerreichste Apfel der „Königliche Kurzstiel" mit 19,24 g Gesamtzucker in 100 ccm Most, die zuckerreichste Birne „Löwenkopf" mit 12,58 g Gesamtzucker in 100 ccm Most. Maltose scheint in Früchten nicht vorzukommen.

Eine Reihe weniger gekannter Früchte untersuchte BORNTRÄGER[2]). Die Früchte von Diospyros Lotus, virginica und Kaki führen nur Invertzucker und Apfelsäure. Apfelsäure und ein reduzierendes Zuckergemisch enthalten auch Sorbus domestica und Mespilus germanica, ebenso Arbutus unedo. Eriobotrya japonica enthält Rohrzucker, Invertzucker, Apfelsäure, Zitronensäure; letztere verschwindet beim Reifen.

Der Fruchtsaft von Fragaria vesca enthält bei unreifen, aber schon roten Beeren nach PARIS[3]) 1,28—1,44 Proz. Gesamtsäure: hiervon 1,17—1,22 Proz. Zitronensäure, 0,14—0,19 Proz. Apfelsäure; sodann 1,28—3,04 Proz. reduzierender Zucker und 0,34—1,23 Proz. Rohrzucker. In Hagebutten fand WITTMANN[4]) 3,06—3,64 Proz. Gesamtsäure (als Apfelsäure berechnet), 11,65—15,58 Proz. Gesamtzucker als Invertzucker berechnet, 10,2—13,76 Proz. Invertzucker und 0,59—2,43 Proz. Rohrzucker. Im Safte von unreifen Morusfrüchten fanden WRIGHT und PATTERSON[5]) pro Liter 26,83 g Zitronensäure und 2,74 Proz. Zucker. Die Beeren von Vaccinium macrocarpum enthalten nach PRESCOTT[6]) 82,23 Proz. Wasser, 2,23 Proz. Zucker und 2,27 Proz. Zitronensäure. Die Früchte von Solanum lycopersicum nach BOTH[7]) 3,105 Proz. Dextrose und ferner Zitronensäure. Die Beeren von Symphoricarpus racemosa führen 5—9 Proz. Invertzucker [HERMANN und TOLLENS[8])]. Der Zitronensaft enthält nach CARLES[9]) 89,09 Proz. Wasser, 5,77 Proz. freie Zitronensäure, etwa 2 Proz. zitronensaure Salze, 2,45 Proz. Glykose. Die Früchte von Berberis vulgaris enthalten nach LENSSEN[10]) 6,62 Proz. freie Säure (Apfelsäure) und 3,57 Proz. Zucker. Saccharose wurde in den Beeren von Paris quadrifolia durch KROMER[11]) nachgewiesen. Reife Kirschlorbeerfrüchte führen nach VINCENT und DELACHANAL[12]) Mannit und Sorbit in gleicher Menge. Sorbit ist bei den Pomaceen verbreitet: in den Früchten von Sorbus Aucuparia [BOUSSINGAULT[13])], in Birnen, Äpfeln, Mispeln [VINCENT und DELACHANAL[14])]. Gymnocladus canadensis enthält 15 Proz. Saccharose und ebensoviel Glykose im Fruchtmus

1) R. OTTO, Just bot. Jahresber., 1899, Bd. II, p. 187. — 2) A. BORNTRÄGER, Zeitschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genußmittel, Bd. V, p. 145 (1902). — 3) G. PARIS, Chem.-Ztg., Bd. XXVI, p. 248 (1902). — 4) K. WITTMANN, Chem. Centr., 1904, Bd. I, p. 820. — 5) A. WRIGHT u. PATTERSON, Journ. chem. Soc., Vol. XXXIII, p. 78 (1878). — 6) PRESCOTT, Just bot. Jahresber., 1878, Bd. I, p. 251. — 7) BOTH, Just bot. Jahresber., 1890, Bd. II. p. 429. — 8) HERMANN u. TOLLENS Lieb. Ann., Bd. CCXXX, p. 50 (1885). — 9) P. CARLES, Just bot. Jahresber., 1878, Bd. I, p. 251. — 10) E. LENSSEN, Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 966 (1870). — 11) N. KROMER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 393 (1901). — 12) C. VINCENT u. DELACHANAL, Compt. rend., Tome CXIV, p. 486 (1892). — 13) BOUSSINGAULT, Ann. chim. phys. (4), Tome XXVI, p. 376. — 14) VINCENT u. DELACHANAL, Bull. soc. chim. (2), Tome XXII, p. 264.

[STONE und TEST[1])]. In Punica Granatum-Früchten fanden BORNTRÄGER und PARIS[2]) auf Prozente im ausgepreßten frischen Safte 0,37—3,36 Gesamtsäure, 0,46—3,6 Zitronensäure, 0,08—0,11 Apfelsäure, 7,81—13,69 reduzierenden Zucker. Eine große Anzahl tropischer Früchte hat PRINSEN GEERLIGS[3]) analysiert, wonach 100 Teile des Fruchtfleisches an Zuckerarten nachstehende Mengen enthalten. Säuren wurden leider nicht untersucht.

	Saccharose Proz.	Glukose Proz.	Fruktose Proz.	Gesamtzucker Proz.
Achras Sapota	7,02	3,7	3,4	14,12
Ananassa sativa	8,61	1,0	0,6	10,21
Anona muricata	2,53	5,05	4,04	11,62
„ reticulata	—	6,2	4,22	10,42
„ squamosa	0,5	5,4	3,6	9,50
Artocarpus integrifol.	3,7	1,14	—	4,84
Averrhoea Carambola	0,82	5,5	3,7	10,02
Carica Papaya	0,85	2,6	2,1	5,55
Cicca nodiflora	—	0,33	1,0	1,33
Citrullus edulis	2,13	—	2,75	4,88
Citrus Aurantium	3,06	2,40	1,60	7,06
Durio zibethinus	8,07	1,80	2,20	12,07
Flacourtia sapida	0,50	0,41	0,70	1,61
Garcinia Mangostana	10,8	1,0	1,20	13,0
Jambosa alba	0,53	3,2	3,20	6,93
Lansium domestic.	9,98	1,67	2,50	14,15
Mangifera indica dulcis	9,48	0,62	1,98	11,98
„ „ acida	3,60	—	1,90	5,50
Musa paradisiaca	13,68	4,72	3,61	22,01
Nephelium lappaceum	7,80	2,25	1,25	11,30
Persea gratissima	0,86	0,40	0,46	1,72
Psidium Guajava	1,66	2,00	0,50	4,16
Spondias mangifera	2,94	1,68	1,84	6,46
Tamarindus indica	—	5,81	2,51	8,32
Zalacca edulis	8,07	2,40	—	10,47

MIERAU[4]) wies in reifen Bananen auch Invertin nach. Der relative Gehalt an Rohrzucker scheint nur bei frischen Früchten hoch zu sein. LINDET[5]) fand in brasilianischen Früchten 8,2 Proz. Saccharose und 2,6 Proz. reduzierenden Zucker, während in Analysen von RICCIARDI[6]) nur $^1/_5$ des Gesamtzuckers als Rohrzucker bestimmt wurde, das übrige war Invertzucker. Unreife Bananen enthalten eine erhebliche Menge Stärke, welche bei der Reife schwindet.

Die Beere von Coffea arabica enthält nach BOUSSINGAULT[7]) in trockenem Zustande 2,21 Proz. Mannit, 8,73 Proz. Invertzucker und 2,37 Proz. Rohrzucker. Auch die Beeren von Hippophaë rhamnoides enthalten Mannit [ERDMANN[8])].

1) STONE u. TEST, Amer. chem. Journ., Vol. XV, p. 660 (1893). — 2) A. BORNTRÄGER u. G. PARIS, Zeitschr. Untersuch. Nahrungs- u. Genußmittel, 1898, p. 158. In Ceratoniafrüchten bis über 43 Proz. Gesamtzucker: BALLAND, Journ. Pharm. Chim. (6), Tom. XIX, p. 569 (1904). — 3) PRINSEN GEERLIGS, Chem.-Ztg., Bd. XXI, p. 719 (1897). — 4) MIERAU, Chem. Centr., 1893, Bd. II, p. 535. — 5) LINDET, Bull. soc. chim., Tome XL, p. 65 (1882). Vgl. auch MARCANO u. MUNTZ, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 668 (1879). — 6) RICCIARDI, Just bot. Jahresber., 1883, Bd. I, p. 56; Compt. rend., Tome XCV, p. 393; Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 2389 (1882). — 7) BOUSSINGAULT, Compt. rend., Tome XCI, p. 639 (1880); Agronomie, Tome VII, p. 77. — 8) ERDMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII (III), p. 3351 (1899).

Säurebildung bei Bakterien. Wie PETRUSCHKY[1]) nachgewiesen hat, sind zahlreiche Bakterienformen „Säurebildner“, was allerdings sehr verschiedene Bedeutung für den Stoffwechsel der einzelnen Mikrobenformen besitzen mag. Man kennt die verschiedenen Säuren der Essigsäurereihe als bakterielle Stoffwechselprodukte, wie erwähnt, auch Oxalsäure und Bernsteinsäure, nicht aber die höheren zwei- und dreibasischen Fettsäuren. Daß Darreichung von Zucker oder Kohlenhydraten von größter Bedeutung für die bakterielle Säurebildung ist, geht aus den Untersuchungen von SMITH[2]) und ROLLY[3]) wohl ohne Zweifel hervor; der letzterwähnte Autor fand auch Beschränkung des Luftzutrittes förderlich für die Ansammlung der gebildeten Säure. Inwiefern diese Prozesse in irgend einer Hinsicht der Säurebildung bei höheren Pflanzen vergleichbar sind, kann man derzeit noch nicht ermessen.

Aufnahme von Pflanzensäuren in die Zelle. DE VRIES[4]) hatte früher angenommen, daß die lebende Protoplasmahaut für organische Säuren nicht permeabel sei, und begründete hierauf die Ansicht, daß den Pflanzensäuren eine wichtige Rolle beim Zustandekommen des Zellturgors zufalle. Doch hat es sich späterhin gezeigt, daß die experimentellen Voraussetzungen nicht zutreffend waren und DE VRIES[5]) hat später seine früheren Ansichten auch teilweise widerrufen; er konnte zeigen, daß Zitronensäure langsam in die Zellen von Begonia manicata eindringt und dieselben plasmolysiert, ebenso Weinsäure und Apfelsäure. Besonders schön ist es nach dem Vorgange von PFEFFER[6]) möglich, das Eindringen der Säuren in die Zellen zu demonstrieren, indem man mit Cyanin lebend gefärbte Zellen durch die eindringenden Säuren langsam zur Entfärbung bringt.

Aktive Ausscheidung von Säuren aus den Zellen oder ihrem Protoplasma ist durchaus nicht selten zu konstatieren. Ein gutes Beispiel ist die Bildung von Vakuolen mit sauer reagierendem Inhalte in den Plasmodien von Myxomyceten [METCHNIKOFF, CELAKOWSKY[7])]; auch bei Protozoen reagiert der Vakuoleninhalt sehr häufig sauer. Die Natur der vorhandenen Säuren ist leider noch in keinem Falle sichergestellt worden. Übrigens dürfte in Pflanzenzellen weit verbreitet Säure vom Protoplasma produziert und in Vakuolen ausgeschieden werden, und die Säuren des Zellsaftes müssen nicht in allen Fällen in diesem selbst auch gebildet worden sein.

Erinnert sei ferner an das Vorkommen von organischen Säuren im Wurzelhaarsekrete. Hyacinthus scheint Oxalsäure zu produzieren [CZAPEK[8])]; die häufig zu beobachtende, vielleicht regelmäßig vorkommende, durch GOEBEL und mich konstatierte Bildung von Ameisensäure in den Wurzeln wurde schon erwähnt. Ihre Genese ist übrigens noch ganz unklar.

Ebenso ist die von den insektenfangenden Pflanzen in ihren Fangvorrichtungen ausgeschiedene Säure schon an anderer Stelle genannt worden. Wahrscheinlich handelt es sich hier um organische Säuren; doch kennt man ihre Natur noch in keinem einzigen Falle näher.

1) J. PETRUSCHKY, Centr. Bakt., Bd. VII, No. 1 (1890); Bd. VI, p. 625 (1889). — 2) TH. SMITH, Centr. Bakt. (I), Bd. XVIII, p. 1 (1896). — 3) ROLLY, Arch. Hyg., Bd. XLI, p. 348, 406 (1902). — 4) H. DE VRIES, Bot. Ztg., 1879, p. 847. — 5) DE VRIES, ibid., 1883, p. 849. — 6) W. PFEFFER, Untersuch. bot. Inst., Tübingen, Bd. II, p. 261 (1886). — 7) L. CELAKOWSKY jun., Flora, 1892, Ergänzungsband, p. 233. — 8) F. CZAPEK, Jahrbüch. wiss. Botan., Bd. XXIX, p. 341 (1896).

§ 15.

Die vollständige vitale Oxydation des Zuckers zu Kohlensäure und Wasser.

Wir haben nun an die Frage heranzutreten, ob sich bei der totalen Verbrennung von Zucker zu Kohlensäure und Wasser in der lebenden Sauerstoff veratmenden Zelle chemische Zwischenstationen ergeben und intermediäre Produkte in diesem Vorgange einigermaßen den Gang dieses Prozesses markieren. Der chemischen Möglichkeiten gibt es hierfür viele, so daß die physiologische Erfahrung allein den Weg weisen muß. Nicht nur Oxydationsprozesse sind als Zwischenreaktionen denkbar, sondern auch Spaltungen des Zuckers ohne Sauerstoffaufnahme, wie sie in der Alkoholgärung oder Milchsäuregärung geboten sind.

Während 1875 BORODIN [1]) sich dahin aussprach, daß die intramolekulare Atmung von der normalen Sauerstoffatmung gänzlich unabhängig sei (er bezeichnete sie als „innere Verbrennung"), war es 1878 zuerst PFEFFER [2]), welcher die weittragende Idee erwog, daß die anaërobe Zuckerspaltung oder intramolekulare Atmung auf Kosten von Zucker genetisch wahrscheinlich mit der Sauerstoffatmung verknüpft sei. Vordem hatte man allgemein, indem man von der Beobachtung ausging, daß bei Mucor oder Phanerogamen die Alkoholbildung nur bei Sauerstoffabschluß eintritt, die Alkoholgärung oder intramolekulare Atmung als vikarierenden Prozeß aufgefaßt. PFEFFER betonte, daß bei geringer Sauerstoffzufuhr ein Zustand denkbar sei, in welchem beide Prozesse gleichzeitig vor sich gehen können, und auch gleichzeitig vor sich gehen müssen, da man hiebei geringen Sauerstoffkonsum und sehr bedeutende Kohlensäureabgabe beobachten kann. Für die Hefe war gleichzeitiges Vorkommen von Alkoholgärung und Sauerstoffkonsum schon längst bekannt, für höhere Pflanzen (Früchte) gelegentlich ebenfalls beobachtet worden. Mit zunehmender Sauerstoffzufuhr nehmen wenigstens für die höheren Pflanzen die Stoffwechselprozesse der intramolekularen Atmung successive ab. „Solch ein Verhalten", sagte PFEFFER, „kann aber keinen Zweifel lassen, daß die Stoffwechselprozesse, welche bei Fehlen des Sauerstoffes zu den Produkten der intramolekularen Atmung führen, auch während der Sauerstoffatmung fortdauern, ja daß sie eine, und zwar eine ganz wesentliche Ursache der Sauerstoffatmung sind". Weiterhin äußerte sich PFEFFER: „Ob nun der ganze Stoffwechsel sich so abwickelt, wie bei Abschluß von Sauerstoff, ob beispielsweise Alkohol entsteht, aber wie er sich bildet verbrannt wird, oder ob es so weit nicht kommt, weil eine Reihe von Prozessen vorliegt, in welche schon in früheren Phasen der Sauerstoff eingreift, ist nicht sicher zu entscheiden; doch sind es in jedem Falle gleiche Ursachen, aus welchen sowohl die intramolekulare Atmung, wie auch die Sauerstoffatmung hervorgeht, und um diesen genetischen Zusammenhang zu kennzeichnen, ist es erlaubt zu sagen: die intramolekulare Atmung ist die Ursache der Sauerstoffatmung."

Immerhin hält es bereits PFEFFER trotz der vorsichtigen Ausdrucksweise für recht wahrscheinlich, daß auch in den Zellen höherer Pflanzen Alkoholbildung und Alkoholverbrennung in der Sauerstoffatmung aufeinanderfolgen, weil man bei Sproß- und Schimmelpilzen beide Prozesse durch Sauerstoffabschluß und Sauerstoffzufuhr voneinander zeitlich trennen kann. Wir werden sehen, daß die letzten

1) BORODIN, Sur la respiration des plantes pendant leur germination (1875). — 2) W. PFEFFER, Landw. Jahrb., Bd. VII, p. 805 (1878).

Jahre der Forschung derartigen Anschauungen eine noch größere Wahrscheinlichkeit verliehen haben.

Die PFEFFERsche Theorie der Sauerstoffatmung hat zur Konsequenz, daß die Kohlensäurebildung als ein wenigstens partiell selbständiger Prozeß erscheint, und man der Sauerstoffaufnahme eine größere Unabhängigkeit von der Kohlensäureproduktion zuteilen muß, als es bisher geschehen war. Über diese Verhältnisse ist auch besonders die Darstellung PFEFFERS in der 1. Auflage seiner Pflanzenphysiologie zu vergleichen [1]). Die Beziehungen der intramolekularen und der Sauerstoffatmung näher aufzuklären, unternahm hierauf WORTMANN [2]). Er glaubte auf Grund seiner Untersuchungen annehmen zu dürfen, daß die von keimenden Samen in anaërober Kultur entwickelten CO_2-Mengen nicht wesentliche quantitative Abweichungen von der Kohlensäureproduktion in der Sauerstoffatmung zeigen. Da gleichzeitig auf Kosten des Zuckers Alkohol gebildet worden war, glaubte WORTMANN den Schluß ziehen zu dürfen, daß im anaëroben Leben der Keimlinge mehr Zucker gespalten wird, als im aëroben Leben. Doch hat WILSON [3]) gezeigt, daß man dieses Resultat nicht immer erhält; die im anaëroben Stoffwechsel erzeugte Kohlensäurequantität kann nach WILSON sowohl größer als kleiner sein, als die in der Sauerstoffatmung unter sonst gleichen Verhältnissen produzierte Menge CO_2; meist ist sie aber weit geringer. Leider kann man gegen alle jene Versuche den Einwand erheben, daß die durch Bakterien erzeugte CO_2 in diesen nicht steril gehaltenen Experimenten eine unkontrollierbare Größe darstellt, und es erscheint eine Wiederholung dieser Arbeiten mit den gegenwärtig zu Gebote stehenden Hilfsmitteln sehr wünschenswert [4]).

Dem Gesagten ist auch zu entnehmen, daß die Lehre WORTMANNS, wonach die Kohlensäureproduktion in der Sauerstoffatmung vom Sauerstoffkonsum gänzlich unabhängig ist, hinreichender Beweise entbehrt; damit entfällt aber auch die Notwendigkeit, mit WORTMANN anzunehmen, daß in der Sauerstoffatmung eine stete Rückbildung des Zuckers aus dem gebildeten Äthylalkohol stattfinde: eine neuerdings auch von GODLEWSKI und POLSZENIUSZ [5]) erwogene Eventualität, gegen die überdies verschiedene chemische Bedenken vorliegen. Daß die abgeschiedene Kohlensäure nicht aus jenen Substanzen stammt, welche in der Atmung den Sauerstoff aufnehmen, hat übrigens bereits ROCHLEDER [6]) behauptet, und PFLÜGER [7]) hatte sich dahin geäußert, daß die Ursache der Atmung intramolekulare Spaltungen seien, von welchen erst der Sauerstoffkonsum bestimmt wird; hier liegt auch der Keim der PFEFFERschen Atmungstheorie. NÄGELI [8]) vertrat im Gegensatze hiezu die Ansicht, daß die Alkoholgärung bei Phanerogamen ein abnormer Vorgang sei, welcher mit der Atmung nichts zu tun habe.

In neuerer Zeit haben BERTHELOT und ANDRÉ [9]) versucht, die Unabhängigkeit der Kohlensäureproduktion von der Sauerstoffaufnahme

1) PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 1. Aufl., Bd. I, p. 370 (1880). — 2) J. WORTMANN, Arbeiten d. bot. Inst. Würzburg, Bd. II, p. 500 (1880). — 3) WILSON, Flora 1882, p. 94; PFEFFER, Untersuch. bot. Inst. Tübingen, Bd. I, p. 656 (1885). Auch H. MOELLER, Ber. botan. Gesellsch., Bd. II, p. 306 (1884). — 4) L. MATRUCHOT u. M. MOLLIARD, Rev. gén. Bot., Tome XV (1903), die auf diesen Punkt geachtet haben, sind jedoch auf die uns hier interessierenden Fragen nicht eingegangen. — 5) GODLEWSKI u. POLSZENIUSZ, Über intramolekulare Atmung, Krakau 1901. — 6) ROCHLEDER, Chemie u. Physiol. d. Pflanzen (1858), p. 114, 151. — 7) PFLÜGER, Pflüg. Arch., Bd. XI, p. 251 (1875). — 8) NÄGELI, Theorie der Gärung (1879), p. 117. — 9) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXVIII, p. 45, 104; Tome CXIX, p. 711 (1894); Ann. chim. phys. (7), Tome II, p. 293.

in der Atmung durch die Existenz von Substanzen in Laubblättern zu erläutern, welche sich bei 100—110° unter Kohlensäureabgabe ohne Oxydation zersetzen. Sie dachten an Furfurolbildung aus Zucker; doch scheint es mir wahrscheinlicher, daß es sich um Spaltungsvorgänge an organischen Säuren oder aromatischen Stoffen handelt. Auch MAQUENNE [1]) befaßte sich mit dem Problem von der Unabhängigkeit der Kohlensäureproduktion von der Sauerstoffaufnahme.

Die Auffassung PFEFFERS bezüglich der Stellung der Alkoholgärung zur vollständigen Zuckeroxydation in der Sauerstoffatmuug dürfte wohl derzeit die Mehrheit der Physiologen zu ihren Anhängern zählen, und auch GODLEWSKI [2]) hat seine früher erhobenen Einwände [3]) gegen diese Theorie in der letzten Zeit zurückgezogen. Wir dürfen somit den derzeitigen Stand der Frage mit den Worten PFEFFERS [4]) kennzeichnen: „Demgemäß ist es möglich, daß z. B. die Alkoholbildung in der intramolekularen Atmung der typischen Aëroben einer Reaktionskette entspringt, die bei voller Befriedigung des Sauerstoffbedürfnisses gar nicht eingeleitet und angestrebt wird. Hierfür sprechen sogar verschiedene Tatsachen und Erwägungen. Jedenfalls kann bei Sauerstoffzufuhr zu der intramolekularen Kohlensäureabspaltung nicht schlechthin die Verbrennung des Alkohols in den Fällen hinzukommen, in welchen mit und ohne Sauerstoff ein gleiches Quantum von Kohlensäure produziert wird.“

Ein neues hervorragendes Interesse haben die geschilderten Beziehungen zwischen Alkoholgärung und Totaloxydation des Zuckers in der Sauerstoffatmung dadurch erlangt, daß es in einer Reihe von Beobachtungen, welche bereits bei der Darlegung der Alkoholgärung ihre Würdigung fanden (vergl. Bd. I, p. 330) gelungen ist, kleine Mengen Alkohol in normal aërob lebenden Organen höherer Pflanzen nachzuweisen, und daß die genauen Untersuchungen von GODLEWSKI und POLSZENIUSZ [2]) den chemischen Spaltungsprozeß der intramolekularen Atmung von Keimlingen vollständig mit der Alkoholgärung der Hefe identisch fanden (Bd. I, p. 330). Nun scheint überdies, nach den allerdings noch eingehend zu bestätigenden Untersuchungen von STOKLASA und dessen Mitarbeitern, das Vorkommen von zymaseartigen Enzymen, welche Zucker in Kohlensäure und Alkohol spalten, bei tierischen und pflanzlichen Organen sehr allgemein zu sein (vgl. die näheren Darlegungen (Bd. I, p. 331). Für Pflanzen sind die Angaben allerdings noch spärlich, und hinsichtlich der tierischen Zymasen befinden sich die Fragen im vollen Flusse der Diskussion. Sollte sich das allgemeine Vorkommen derartiger Enzyme bestätigen lassen, so wäre wohl eine neue gewichtige Stütze für die Ansicht gewonnen, daß die Zymase nicht nur im anaëroben Leben einen Bestandteil der Zellen darstellt, wenngleich eine regulatorische Mehrproduktion von Zymase bei Sauerstoffabschluß auch dann nicht ausgeschlossen scheinen würde.

Der im Voranstehenden geschilderten Stellung der Alkoholgärung zur aëroben Veratmung des Zuckers würde auch der Umstand nicht im Wege stehen, daß in einer Reihe von Fällen organische Säuren als intermediäre Produkte der Zuckeroxydation entstehen. Allerdings sind die biochemischen Beziehungen zwischen Alkoholgärung und der Spal-

---

1) L. MAQUENNE, Compt. rend., Tome XIX, p. 100, 697 (1894). — 2) S. Anm. 5, p. 456. — 3) GODLEWSKI, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XIII, p. 522 (1882). — 4) W. PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., Bd. I, p. 555 (1897).

tung des Zuckers in Weinsäure und Oxalsäure, oder in eine fünfgliedrige Kohlenstoffkette und Kohlensäure noch durchaus unklar; Befunde wie diejenigen von HAHN über ein Enzym im Gewebssaft des Arumkolbens, welches Zucker unter Kohlensäureabspaltung und Säurebildung zerstört, sind jedenfalls im Auge zu behalten, und dürften kaum vereinzelte Erscheinungen betreffen. Daß die vollständige Spaltung des Zuckers in der Sauerstoffatmung etwa nach der Stufenleiter: Zucker = Alkohol + CO_2; Alkohol + O_2 = Essigsäure; Essigsäure + O_2 = Oxalsäure; Oxalsäure + O_2 = H_2O + CO_2 gerade fortläuft ist, wie wiederholt angedeutet, kaum zu erwarten, wenn auch einige oder alle Teilprozesse im Schema der Zuckerveratmung aufgestellt werden können, und alle im Stoffwechsel bereits beobachtet sind[1]. In jedem Stadium können vielmehr die verschiedensten Abzweigungen erfolgen, und derzeit ist der Komplex dieser Reaktionen im Organismus weder definierbar noch auch nur anzudeuten. Hier kann nur physiologisch-chemische Erfahrung den Weg Strecke für Strecke erschließen.

§ 16.

Die vollständige Oxydation der Fette in der Sauerstoffatmung.

Wie im Tierreiche, so erscheinen auch im Pflanzenreiche die Fette sehr häufig als Oxydationsmaterial für die Energiegewinnung durch Sauerstoffatmung: die meisten Samen enthalten im Nährgewebe Fett als die vom Keimling später auszunützenden Vorräte von Atmungsmaterial. Bei der Keimung verschwindet das Fett, wie an anderer Stelle eingehend dargelegt wurde (Bd. I, p. 127) und es tritt Zucker, Stärke auf. Es ist gänzlich unbekannt, ob alles Fett, bevor es zu Wasser und Kohlensäure im Atmungsprozesse verbrannt wird, das Zwischenstadium des Zuckers passieren muß. Für das tierische Reservefett wurde eine solche Ansicht lange Zeit hindurch vertreten; gegenwärtig sind die Meinungen hierüber geteilt. Eine Notwendigkeit zur Annahme, daß Zucker als Intermediärprodukt vorerst aus Fett gebildet werden muß, ehe die völlige Verbrennung eingeleitet wird, liegt aber gewiß nicht vor. Allerdings könnte man für die Pflanze angesichts der Erfahrung, daß allenthalben, wo Fett auftreten soll, oder eben verschwunden ist: in Samen, Baumästen, Laubblättern etc. Zucker und Kohlenhydrate aufgespeichert werden, die Meinung nicht ganz unbegründet finden, daß eine direkte Oxydation des Fettes ohne vorherige Bildung von Zucker in der Regel nicht stattzufinden scheint. Die gänzlich unbekannten chemischen Beziehungen zwischen Fetten und Zuckerarten lassen gegenwärtig eine endgültige Meinungsäußerung ganz ausgeschlossen erscheinen.

Von Bedeutung erscheint wohl die Beobachtung von GODLEWSKI und POLSZENIUSZ[2], daß im sauerstofffreien Raume Ölsamen bei der Keimung keine erhebliche Menge von Kohlensäure produzieren, wonach es den Anschein hat, daß die ersten Spaltungen, welche das Fett nach seiner Hydrolyse erleidet, oxydativer Natur sind. Diese sauerstoffreicheren Intermediärprodukte, welche in der normalen Sauerstoffatmung aus den Fettsäuren, vielleicht auch aus dem Glyzerin zunächst entstehen, sind aber vollständig unbekannt.

1) Ähnliche Bedenken werden auch laut gegen das Abbauschema von J. STOKLASA, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 669 (1895); P. DOP gibt an, daß Saprolegnia in der anaëroben Zuckerveratmung Glyzerinaldehyd bildet. — 2) S. Anm. 5, p. 456.

§ 17.
Die Oxydation anderer stickstofffreier Verbindungen der Fettreihe in der Sauerstoffatmung.

Wenngleich im ganzen Heere der lebenden Organismen der Zucker und die Fette das häufigste und ergiebigste Material zur vitalen Oxydation darstellen, so gibt es doch eine größere Zahl von Belegen dafür, daß Pflanzen imstande sind, mit Hilfe des Luftsauerstoffes eine große Anzahl von Kohlenstoffverbindungen, darunter relativ sehr einfach gebaute Stoffe, zu oxydieren und Betriebsenergie aus solchen Vorgängen zu gewinnen.

Selbst Ameisensäure in sehr verdünnter Lösung (0,04—0,07 Proz.) wird nach DUCLAUX[1]) von Hefe ausgenützt und verbrannt, in ähnlicher Weise auch durch Tyrothrix tenuis. PAKES und JOLLYMAN[2]) gaben für eine Reihe von Bakterien (B. coli communis, B. enteritidis von Gärtner, Pneumobacillus Friedländer) Zersetzung und Oxydation von Natriumformiat in Kohlensäure und Wasser an. Weniger sicher erscheint die ältere Angabe von NÄGELI[3]), wonach Essigbakterien auch Methylalkohol zu Ameisensäure oxydieren können.

Ein außerordentlich schönes Beispiel von Oxydation verschiedener Stoffe der Fettreihe, vor allem jene des Äthylalkohols zu Essigsäure, bieten die verschiedenen Formen der Essigbakterien, die Erreger der Essiggärung, deren Schilderung hier ihren Platz finden soll.

Daß die Bildung von Essigsäure aus Äthylalkohol ein Oxydationsprozeß ist, bewiesen schon SAUSSURE[4]) und DÖBEREINER[5]), und der letztgenannte Forscher zeigte, daß Platinmohr die Bildung von Essigsäure aus Äthylalkohol vermitteln kann. Im Jahre 1832 erließ die Société de pharmacie ein Preisausschreiben[6]) bezüglich der Eruierung, welche Ursachen bei der Essigbereitung mitspielen, worin gesagt wird, es wäre bekannt, daß Gefäße, in welchen Essig enthalten gewesen sei, zur Essigbereitung geeigneter seien als andere; Bierhefe und tierisches Eiweiß vermöchten jedoch Alkohol nicht in Essigsäure zu verwandeln. 1837 war es bekanntlich KÜTZING[7]), welcher die Essigbildung auf Mikroorganismen zurückführte. Die einschlägigen mikrobiologischen Studien wurden aber erst durch PASTEUR[8]) 1862 wieder aufgenommen. Nach den Untersuchungen von KNIERIEM und MAYER[9]) folgten die berühmten Arbeiten von E. CHR. HANSEN[10]) (1879) über die Erreger der Essiggärung, welche bewiesen, daß das „Mycoderma aceti" PASTEURS ein Gemenge verschiedener Bakterien darstelle, und vorläufig zwei Arten: Bact. aceti und Pasteurianum unterschieden. BROWN[11]) entdeckte 1886 das Bact. xyli-

1) E. DUCLAUX, Ann. Inst. Pasteur, Tome VI, p. 593 (1892). — 2) W. C. PAKES u. W. J. JOLLYMAN, Proc. chem. soc., Vol. XVII, p. 39 (1901). — 3) NÄGELI, Theorie der Gärung (1879), p. 110. — 4) SAUSSURE, Recherch. chim. (1804). Wielers Übersetzung in OSTWALDS Klassikern der exakt. Wiss., Bd. I, p. 83. — 5) J. W. DÖBEREINER, Schweigg. Journ., Bd. LXIII, p. 363 (1831). — 6) Vgl. Schweigg. Journ., Bd. LXV, p. 279, 301 (1832). — 7) KÜTZING, Journ. prakt. Chem., Bd. XI, p. 390 (1837). Später THOMSON, Lieb. Ann., Bd. LXXXIII, p. 89 (1852). — 8) PASTEUR, Compt. rend., Tome LIV, p. 265 (1862); Études sur le vinaigre, 1868. — 9) W. v. KNIERIEM u. A. MAYER, Landw. Versuchst., Bd. XVI, p. 305 (1873). — 10) E. CHR. HANSEN, Meddel. fra Carlsberg Laborat., Tome 1 (1879). — 11) A. J. BROWN, Journ. chem. soc., Vol. XLIX, p. 432 (1886).

num, HANSEN[1]) Bact. Kützingianum, und die Arbeiten von HENNEBERG[2]), PETERS[3]), ZEIDLER[4]), WERMISCHEFF[5]), LAFAR[6]), BANNING[7]), SAZERAC[8]) und anderer Autoren haben die Zahl der bekannten Essiggärungserreger unter den Bakterien noch bedeutend vermehrt. LAFAR[9]) hat aber auch einen Sproßpilz aufgefunden, welcher auf schwach alkoholhaltigen Nährflüssigkeiten kräftig Essigsäure bildet.

Die Oxydation des Äthylalkohols durch diese Mikroben erfolgt nach HENNEBERG am kräftigsten bei 20 – 30° C; die Optimaltemperaturen wiesen bei den einzelnen Arten erhebliche Differenzen auf. Die untere Temperaturgrenze der Oxydationsgärung liegt etwa bei 5—8° C. Lichtzutritt hemmt, insbesondere schädigen nach TOLOMEI[10]) die stark brechbaren Strahlen. Sauerstoffzutritt ist zum Leben dieser Mikroben unbedingt nötig. Die eben noch erträgliche Alkoholkonzentration liegt für die verschiedenen Arten bei 5 - 11 Volumprozenten. Die Säurebildung übersteigt nicht eine gewisse niedrig gelegene Grenze. HENNEBERG gibt an, daß für Bact. oxydans 2 Proz. Essigsäure, für acetigenum 2,72 Proz., für acetosum, aceti und Kützingianum 6,6 Proz., für Pasteurianum 6,2 Proz. Essigsäure als oberste Grenze anzunehmen sei. Über 14 Proz. Essigsäure wird wohl von keinem Essigmikroben mehr vertragen[11]). Die von HIRSCHFELD[12]) angegebene Förderung der Gärung durch sehr kleine Mengen von Mineralsäuren konnte HENNEBERG nicht bestätigen.

Von großer theoretischer Bedeutung war die Auffindung von BUCHNER und MEISENHEIMER[13]), daß „Dauerpräparate" von Essigbakterien noch immer die oxydierende Wirkung auf Äthylalkohol besitzen und Essigsäure bilden, sowie die „Acetondauerhefe" noch Alkoholgärung erzeugt. Im wesentlichen ist damit wohl der Nachweis erbracht, daß die Bakterien ein Enzym produzieren, welches Äthylalkohol zu Essigsäure oxydiert; eine Abtrennung des Enzyms von den Bakterienleibern ist jedoch bisher noch nicht gelungen.

Die Oxydation des Äthylalkohols zu Essigsäure:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2OH \end{array} + O_2 = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ COOH \end{array} + H_2O$$

verläuft partiell nur bis Acetaldehyd, welcher sich wohl in kleiner Menge stets als Stoffwechselprodukt der Essigbakterien nachweisen läßt. Nach HENNEBERG[14]) bildet Bact. industrium besonders große Quantitäten Acetaldehyd.

Ist kein Alkohol mehr vorhanden, so verbrennen die Bakterien die Essigsäure vollständig zu CO_2 und H_2O. LAFAR[15]) und SEIFERT[16]) fanden, daß die Säure sogar vollständig aufgebraucht werden kann.

1) HANSEN, Medd. Carlsberg Labor., Tome IV, p. 265 (1894); Compt. rend. trav. lab. Carlsb., Tome 3, Heft 3 (1894). — 2) W. HENNEBERG, Centr. Bakt. (II), Bd. III, p. 223 (1897). — 3) W. PETERS, Bot. Ztg., 1889, p. 405. — 4) A. ZEIDLER, Centr. Bakt. (II), Bd. III, p. 399 (1897); Bd. II, p. 729 (1896). — 5) WERMISCHEFF, Ann. Inst. Pasteur, 1893, p. 213. — 6) LAFAR, Centr. Bakt. (II), Bd. I, p. 129 (1895). — 7) BANNING, Centr. Bakt. (II), Bd. VIII, p. 395 (1902). — 8) SAZERAC, Compt. rend., Tome CXXXVII, p. 90 (1903). — 9) LAFAR, Centr. Bakt., Bd. XIII, p. 687 (1893). — 10) TOLOMEI, Just bot. Jahresber., 1891, Bd. I, p. 528. Hier auch über Elektrizitätseinflüsse. — 11) Vgl. auch O. STEINMETZ, Chem.-Ztg., 1892, p. 1723; TH. BOKORNY, Centr. Bakt. (II), Bd. XII, p. 484 (1904). — 12) HIRSCHFELD, Pflüg. Arch., Bd. XLVII, p. 510 (1890). — 13) E. BUCHNER u. MEISENHEIMER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 634 (1903). — 14) HENNEBERG, Centr. Bakt. (II), Bd. III, p. 933 (1897). — 15) LAFAR, Centr. Bakt. (II), Bd. I, p. 136 (1895). — 16) SEIFERT, Centr. Bakt. (II), Bd. III, p. 394 (1897).

Außer Äthylalkohol können die Essigbakterien nach den Untersuchungen von BROWN[1]), SEIFERT und anderen Autoren auch n-Propylalkohol zu Propionsäure und Butyl- und Isobutylalkohol zu den entsprechenden Buttersäuren oxydieren. Sind diese Alkohole verbraucht, so werden aber diese Säuren nicht weiter zu CO_2 und H_2O verbrannt, wie es bei Essigsäure der Fall ist. Methylalkohol, Isopropylalkohol, Amylalkohol werden nicht oxydiert. Die Essigbakterien verarbeiten ferner nach SEIFERTS Erfahrungen Äthylenglykol $\begin{array}{l}CH_2OH\\|\\CH_2OH\end{array}$, welcher zu Glykolsäure oxydiert wird. KLING[2]) fand, daß Bact. xylinum l-Propylglykol zu Acetol oxydiert:

$$\begin{array}{l}CH_3\\|\\CHOH\\|\\CH_2OH\end{array} \xrightarrow{+O} \begin{array}{l}CH_3\\|\\CO\\|\\CH_2OH\end{array} + H_2O$$

Auf die durch Essigbakterien gleichfalls hervorgerufenen Oxydationen des Glyzerins, der Hexite und Hexosen, wurde bereits oben (p. 416) näher eingegangen.

Als Stoffwechselprodukte der Essigbakterien wurde vereinzelt Milchsäure, Bernsteinsäure angegeben, ohne daß man sich noch über die Bedeutung dieser Befunde hätte Rechenschaft geben können.

§ 18.
Oxydation stickstoffhaltiger Verbindungen in der Sauerstoffatmung.

Die Verwendung stickstoffhaltiger Substanzen in der Sauerstoffatmung der Pflanzen ist im ganzen noch sehr wenig bekannt. Daß die Sauerstoffatmung auf Kosten stickstoffhaltiger Verbindungen in Betrieb erhalten werden kann, lehren schon die Erfahrungen über aërobe Bakterien der Eiweißfäulnis, sowie die leicht mögliche Kultur von Schimmelpilzen auf Lösungen von Albumosen (WITTE-Pepton) oder reinen Aminosäuren oder Alkylaminen. Über die Oxydation zusammengesetzter Ammoniakderivate durch Bodenbakterien hat DEMOUSSY[3]) spezielle Untersuchungen angestellt. Es wurde bereits in früheren Kapiteln dargelegt, daß Abspaltung von Ammoniak bei der Verarbeitung derartiger Substrate eine große Rolle spielt, und es scheint dies in weiter Verbreitung die Spaltung solcher Substanzen einzuleiten. Veratmet würden demnach die stickstofffreien Spaltungsstoffe. In der Tat kennt man hochoxydierte Endprodukte des Stoffwechsels, wie Harnstoff oder Harnsäure vom Pflanzenreiche nicht. Mehrfach erwähnt wurde bereits das reichliche Auftreten von Oxalsäure als Stoffwechselendprodukt bei der Verarbeitung von Albumosen oder Aminosäuren durch Schimmelpilze. Man kann wohl kaum umhin, diese Säure als Produkt der Sauerstoffatmung anzusehen, welches den Aminosäuren, wahrscheinlich nach vorausgegangener Spaltung in Ammoniak und Oxyfettsäuren entstammt.

1) A. J. BROWN, Journ. chem. Soc., 1886, Vol. I, p. 172. — 2) A. KLING, Compt. rend., Tome CXXVIII, p. 244 (1899); Tome CXXIX, p. 1252 (1899); Tome CXXXIII, p. 231 (1901). — 3) DEMOUSSY, Just bot. Jahresber., 1898, Bd. I, p. 51.

Nach den Versuchen von DIAKONOW[1]) ist eine namhafte Kohlensäurebildung bei Penicillium und Aspergillus auf Pepton-Chinasäurenährboden ohne Zucker im sauerstofffreien Raume nicht zu beobachten, und es scheint, daß die Verarbeitung solcher Substrate durch Schimmelpilze ohne Sauerstoffzutritt nicht möglich ist. Immerhin wäre an geeigneten Objekten noch nachzuforschen, ob nicht isolierte Ammoniakabspaltung auch im anaëroben Leben möglich ist, wodurch man eine gewisse Direktive erhalten würde, wie im normalen Leben die Verarbeitung der Aminosäuren als Atmungsmaterial erfolgt. Von Bakterien ist es wohl bekannt, daß sie die Aminosäuren auch unter Sauerstoffabschluß im fakultativ anaëroben Stoffwechsel verarbeiten, und daß dabei Produkte entstehen, welche im aëroben Leben nicht gebildet werden: vor allem Phenole, sodann Indol, Skatol.

Ein relativ gut bekanntes Beispiel von oxydativer Verarbeitung von Aminosäuren bietet das Tyrosin, welches durch ein allgemein in Pflanzen verbreitetes Enzym die Tyrosinase, in die stickstofffreie Homogentisinsäure unter Sauerstoffaufnahme übergeführt wird. Hierbei wird Ammoniak abgespalten:

Tyrosin: Homogentisinsäure:

$$COOH-CHNH_2-CH_2-\langle\,\rangle OH + 3O = OH\langle\,\rangle(CH_2\cdot COOH)OH + NH_3 + CO_2$$

Vom tierischen Stoffwechsel ist dieser Vorgang schon längere Zeit hindurch bekannt; BAUMANN und WOLKOW[2]) zeigten, daß die Stoffwechselanomalie der Alkaptonurie auf nichts anderem, als auf einem derartigen Prozesse beruht; sie isolierten die Homogentisinsäure aus dem Harn, bestimmten deren Konstitution als Hydrochinonessigsäure, ermittelten ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Homogentisinsäure und bewiesen experimentell in Fällen von Alkaptonurie, daß verfüttertes Tyrosin als Homogentisinsäure ausgeschieden wird. Weitere Beiträge in dieser Frage lieferten MITTELBACH[3]) und E. MEYER[4]), und FALTA und LANGSTEIN[5]) verdankt man den Nachweis, daß auch Phenylalanin die Muttersubstanz der physiologischen Homogentisinsäurebildung sein kann.

Im Pflanzenreiche war es bereits lange bekannt, daß manche Organe sich an der Luft rasch dunkel färben; schon SENEBIER[6]) erwähnt diese Erscheinung. In neuerer Zeit beschäftigte sich C. KRAUS[7]) mit der Verfolgung solcher Veränderungen an den tyrosinreichen Knollen von Dahlia

1) N. DIAKONOW, Ber. bot. Ges., Bd. IV, p. 2 (1886). — 2) E. BAUMANN u. WOLKOW, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XV, p. 228 (1891); BAUMANN, ibid., Bd. XVI, p. 268 (1891). Über das Schicksal des Tyrosins im normalen Stoffwechsel: BLENDERMANN, ibid., Bd. VI, p. 234. — 3) MITTELBACH, Arch. klin. Med., Bd. LXXI, p. 50. — 4) ERICH MEYER, Deutsches Arch. klin. Med., Bd. LXX, p. 443 (1901); Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 364. — 5) W. FALTA u. L. LANGSTEIN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXVII, p. 513 (1903); LANGSTEIN u. ER. MEYER, Arch. klin. Med., Bd. LXXVIII, p. 161 (1903) machten auf das Vorkommen eines Laktons der Homogentisinsäure im Alkaptonharn aufmerksam, welches noch wie Tyrosin die Millonsche Probe gibt; W. FALTA, Eiweißstoffwechsel b. Alkaptonurie, Naumburg 1904 (Habil.-Schrift), Biochem. Centr., Bd. III, No. 6/7 (1904). — 6) SENEBIER, Physiolog. végét. (1800), Tome III, p. 117. — 7) C. KRAUS, Ber. bot. Ges., Bd. I, p. 211 (1883). Vgl. auch REINKE, Zeitschr. phys. Chem., Bd. II, p. 263; Bot. Ztg., 1883, No. 5/6. Vgl. über solche Substanzen in Faba auch PFEFFER, Beitr. z. Kenntn. d. Oxydationsvorgänge in lebenden Zellen, Leipzig 1889, p. 397.

variabilis. Doch erst GONNERMANN[1]) konnte zeigen, daß diese oxydable Substanz nichts anderes ist als Homogentisinsäure, deren Lösungen rasch an der Luft, besonders bei leicht alkalischer Reaktion einen roten, braunen bis schwarzen Ton annehmen. GONNERMANNS Versuche beziehen sich aber ausschließlich auf die Zuckerrübe, in welcher BERTRAND und später GONNERMANN auch die Tyrosinase, das spezifische auf Tyrosin einwirkende Enzym nachwies. BERTEL[2]) fand sodann im hiesigen Laboratorium, daß alle Keimpflanzen reichlich Tyrosinase in ihren Wurzeln und Hypokotylen enthalten, welche in aseptischer Autolyse das vorhandene Tyrosin rasch in Homogentisinsäure überführt. Auch fand BERTEL, daß im normalen Stoffwechsel der Keimwurzeln die Homogentisinsäure in den jüngsten Teilen weiter oxydiert wird, und sich nicht anhäuft. Das auf Homogentisinsäure einwirkende Enzym, sowie das aus der Säure entstehende Produkt ist nicht bekannt. Übrigens müssen auch die Bakterien der Eiweißfäulnis über Mittel verfügen, das Tyrosin vollständig zu NH_3, CO_2 und H_2O zu oxydieren, da HOPPE SEYLER[3]) als Endprodukte der bei steter ausgiebiger Sauerstoffversorgung verlaufenden Eiweißfäulnis nur Ammoniak, Kohlensäure und Wasser fand. Indol und Skatol entstanden gar nicht, Tyrosin wie Leucin nur vorübergehend.

Homogentisinsäure reduziert stark Silbernitratlösung bei Gegenwart von Ammoniak, aber nicht FEHLINGS Lösung. Sie ist in Alkohol und Wasser leicht löslich, etwas weniger gut in Äther. Zur Identifizierung empfiehlt sich, wie ER. MEYER zuerst angab, die Überführung in den gut kristallisierbaren Äthylester.

Es handelt sich anscheinend hierbei um Vorgänge, welche allgemein im Stoffwechsel der Tiere und Pflanzen stattfinden. Bemerkenswert ist die im Verlauf von Reizerscheinungen (Geotropismus, Heliotropismus, Hydrotropismus u. a.) wahrscheinlich ganz allgemein verbreitet vorkommende vorübergehende Hemmung der Weiteroxydation der Homogentisinsäure, wodurch es zu einer temporären Vermehrung des Gehaltes an Homogentisinsäure kommt. Diese von mir[4]) zuerst beobachtete, und in ihrer Bedeutung für die Reizbewegungen noch gänzlich dunkle Erscheinung, wird durch ein auf das Homogentisinsäure oxydierende Wurzelspitzenenzym spezifisch wirksames Antienzym verursacht.

Bezüglich der zuerst durch BERTRAND[5]) in Pflanzen nachgewiesenen Tyrosinase (dieser Autor gab sie für Russula-, Dahlia- und Betawurzeln an) sei auf den § 20 verwiesen.

Von Interesse ist die Beobachtung von BOUGAULT[6]), daß der Gewebssaft von Russula delica auch Morphin zu Oxymorphin zu oxydieren imstande ist. Für die Kenntnis der Oxydationsvorgänge stickstoffhaltiger Substanzen in chemischer Hinsicht sei noch auf die interessanten Untersuchungen von VORLÄNDER[7]) hingewiesen.

---

1) M. GONNERMANN, Pflüg. Arch., Bd. LXXXII, p. 289 (1900); Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 89 (1903). — 2) R. BERTEL, Ber. bot. Ges., Bd. XX, p. 454 (1902). Auch C. BORGNINO, Zeitschr. Verein Rübenzuckerindustrie, 1902, p. 218. — 3) HOPPE-SEYLER, Zeitschr. phys. Chem., Bd. VIII, p. 214 (1884). — 4) CZAPEK, Ber. bot. Ges., Bd. XX, p. 464 (1902); Bd. XXI, p. 229, 243 (1903). — 5) BERTRAND, Compt. rend., Tome CXXII, p. 1215. — 6) BOUGAULT, Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 1361 (1902). — 7) D. VORLÄNDER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 1637 (1901).

§ 19.

Die Oxydation von Benzolderivaten in der Sauerstoffatmung.

Es besteht kein Zweifel, daß auch Benzolderivate in der pflanzlichen Sauerstoffatmung weit verbreitet partiell und gänzlich oxydiert werden. Hierfür bietet schon das Tyrosin ein Beispiel, und wahrscheinlich trifft im Verlaufe der Eiweißspaltung das Phenylalanin dasselbe Schicksal, vielleicht auch noch andere aromatische Produkte der primären Eiweißhydrolyse. Es sei ferner an die gleichfalls im Voranstehenden berührten Beobachtungen HOPPE-SEYLERS über die völlige Verbrennung der aromatischen Eiweißhydratationsprodukte in der aëroben bakteriellen Eiweißfäulnis nochmals erinnert.

Für Schimmelpilze fand VAN TIEGHEM [1]), daß sie Tannin bei Sauerstoffzutritt gänzlich verbrennen; hydrierte Benzolderivate sind, wie vielfache Befunde lehrten, in der Regel sogar leicht im pilzlichen Stoffwechsel oxydabel. So die Chinasäure, welche NÄGELI als treffliches Kohlenstoffsubstrat für Pilze kennen lehrte; in der Tat wächst Aspergillus niger nach eigenen Beobachtungen auf chinasaurem Ammon fast ebenso gut, wie auf Traubenzucker. EMMERLING und ABDERHALDEN [2]) gelang es, einen Micrococcus aufzufinden, welcher Chinasäure nur bis Protokatechusäure oxydiert, wodurch frühere Beobachtungen von LOEW [3]) bestätigt und ergänzt werden.

Ein interessanter Fall von Oxydation ist die Bläuung der Schnittflächen des Gewebes vieler Hutpilze, als deren Ursache schon ältere Forscher, wie CANDOLLE [4]), den Zutritt von Luftsauerstoff erkannten. Später befaßte sich besonders SCHOENBEIN mit dieser Erscheinung. BERTRAND [5]) wies nach, daß der oxydierte Stoff phenolartiger Natur sei; er wurde schon durch SCHOENBEIN mit Alkohol aus dem Pilz extrahiert. BERTRAND nannte die Substanz Boletol. An ihrer Oxydation ist eine im Pilzkörper enthaltene Oxydase beteiligt.

LERAT [6]) teilte mit, daß Vanillin durch eine Pilzoxydase zu Dehydrovanillin oxydierbar ist.

Das interessante Gebiet der oxydativen Spaltung des Benzolringes im pflanzlichen Stoffwechsel bedarf einer umfassenden Untersuchung, welche zweifellos eine Reihe bedeutungsvoller biochemischer Aufschlüsse bringen wird.

§ 20.

Die Sauerstoffübertragung auf die zu oxydierenden Stoffe in der vitalen Oxydation. Oxydierende Enzyme oder Oxydasen.

Die Materialien der vitalen Oxydation, in erster Linie die Zuckerarten und Fette, zeigen außerhalb des Organismus der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzt, höchstens partiellen Zerfall, wenn man sie unter Ausschluß von Mikrobeninfektion längere Zeit un-

1) VAN TIEGHEM, Compt. rend., Tome LXV, p. 1091 (1867). — 2) O. EMMERLING u. ABDERHALDEN, Centr. Bakt. (II), Bd. X, p. 338 (1903). — 3) O. LOEW, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 450. — 4) DE CANDOLLE, Physiologie. Deutsch v. RÖPER, Bd. II, p. 743 (1835). — 5) G. BERTRAND, Compt. rend., Tome CXXXIII, p. 1233 (1901). — 6) R. LERAT, Compt. rend. soc. biol., Tome LV, p. 1325 (1902); Journ. pharm. chim. (6), Tome XIX, p. 10 (1904).

gehindertem Sauerstoffzutritt überläßt. Hierher zählt das Ranzigwerden der Fette, sowie das Eintrocknen der Linolsäureglyzeride; Zuckerlösungen weisen erst nach vielen Jahren eine leichte Gelbfärbung auf, ebenso Zucker im festen Zustande; am auffälligsten sind die Veränderungen an aromatischen Stoffen, welche meist mit Kernkondensationen und Dunkelfärbung verbunden sind. Leicht alkalische Reaktion der Lösungen pflegt die Geschwindigkeit dieser Veränderungen merklich zu erhöhen, indem die Hydroxylionen die Oxydationsprozesse katalytisch beschleunigen. Doch kann man Zerfall in Kohlensäure und Wasser an keiner dieser Substanzen unter keinen Verhältnissen bei niederen Temperaturen feststellen.

DÖBEREINERS Versuche[1]) über die Wirkungen des feinverteilten Platins bildeten den allerersten Ausgangspunkt zur wissenschaftlichen Erforschung der Oxydationsphänomene bei niederen Temperaturen. DÖBEREINER zeigte, wie Alkohol zu Essigsäure, Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure unter Einwirkung von Platinmohr oxydiert werden kann. REISET und MILLON[2]) erweiterten diese Erfahrungen durch die bemerkenswerte Entdeckung, daß man bei Gegenwart von Platinmohr vollständige Verbrennung von Kohlenstoffverbindungen schon bei relativ niederen Temperaturen erzielen kann.

Den ersten Schritt zur Anwendung dieser Prinzipien und der Erfahrungen, die sich später an die energisch oxydierenden Wirkungen des Ozons knüpften, auf das Gebiet der Biochemie unternahm jedoch SCHOENBEIN[3]), welcher mit seltenem Scharfblick beharrlich die Analogien verfolgte, welche sich bezüglich der Bläuung von Guajakharzemulsionen[4]) durch anorganische oxydierende Mittel und durch pflanzliche Gewebssäfte ergaben. Man darf wohl behaupten, daß diesem Forscher bereits alle wichtigen Grundtatsachen bekannt waren, welche heute unsere Kenntnisse von dem Mechanismus der Oxydation im lebenden Organismus begründen. SCHOENBEIN[5]) erkannte, daß der die Selbstbläuung der Gewebe von Boletus luridus an der Luft veranlassende Stoff sich ganz analog verhält wie Guajaktinktur. Von selbst bläut sich das Alkoholextrakt des Pilzes, worin diese Substanz enthalten ist, im Kontakt mit dem Luftsauerstoff nicht; bringt man jedoch die Substanz mit lebendem Pilzgewebe zusammen, so tritt die Bläuung an der Luft ein. SCHOENBEIN wies ferner nach, daß oxydierende Agentien, wie Bleisuperoxyd, die Bläuung der Pilztinktur gleichfalls hervorrufen. In der Folge konnte er feststellen, daß diese „Sauerstoff erregende" Wirkung lebender Gewebe weit verbreitet in pflanzlichen Organen nachweisbar ist, und er machte darauf aufmerksam, daß „Sauerstofferregung" auch durch ätherische Öle, Terpene vermittelt wird. SCHOENBEIN dachte sich, daß die Gewebe eine Substanz enthalten, welche fähig ist, den atmosphärischen Sauerstoff zu ozonisieren und mit dem Ozon eine Verbindung einzugehen, aus der leicht Sauerstoff auf oxydable Stoffe der Zellen übertragen werden kann. Daß das Ozon eine Rolle bei diesen Vorgängen spielt, ist nun durch eine Reihe von Erfahrungen unwahrscheinlich geworden. Ozon wirkt schon in sehr geringen Mengen stark toxisch auf Zellen ein, und

1) J. W. DÖBEREINER, Schweigg. Journ., Bd. LIV, p. 412 (1828); Bd. LXV, p. 443 (1832). — 2) J. REISET u. E. MILLON, Compt. rend., Tome XVI, p. 1190 (1843). — 3) C. F. SCHOENBEIN, Pogg. Ann., Bd. LXVII, p. 97, 233 (1846); Bd. LXXV, p. 351, 357 (1848) sind die ersten Arbeiten. — 4) Hierüber waren die ersten Beobachtungen wohl jene durch VAN DEN BROEK, Jahresber. Chem., 1849—50, p. 455. — 5) SCHOENBEIN, Verhandl. naturforsch. Gesellsch. Basel, 1856, p. 339; Journ. prakt. Chem., Bd. CV, p. 198 (1868); Zeitschr. Biolog., Bd. IV, p. 367 (1868).

kann schon deshalb nicht im Zellinnern dauernd vorkommen [PFEFFER, LIEBREICH [1]]. Auch die älteren Angaben über Abgabe ozonisierter Luft bei der Kohlensäureassimilation [2] sind nicht richtig gewesen. SCHOENBEIN hat das große dauernde Verdienst, die allgemeine Verbreitung von Sauerstoff übertragenden Substanzen in lebenden Zellen nachgewiesen zu haben. Wie bekannt, wohnt auch dem Wasserstoffsuperoxyd die Eigenschaft bei, lebhafte Oxydationswirkungen durch den aus ihm leicht abspaltbaren Sauerstoff hervorzurufen. Es war zuerst TRAUBE [3], welcher diesem Stoffe die Bedeutung bei den physiologischen Verbrennungsprozessen zuschrieb und die Lehre aufstellte, daß die Oxydation in der lebenden Zelle durch Bildung kleiner Mengen von Wasserstoffperoxyd eingeleitet werde. HOPPE-SEYLER [4] bekämpfte diese Ansicht auf das lebhafteste und vertrat die Anschauung, daß Wasserstoff in statu nascendi die Oxydationen in der lebenden Zelle einleite, indem er den indifferenten Sauerstoff aktiv mache, die Sauerstoffmoleküle zum Zerfall bringe und der atomistische Sauerstoff Oxydationen veranlasse. Er suchte diese Theorie, welche auch BAUMANN [5] zu stützen versuchte, experimentell zu bestätigen, so u. a. durch den Nachweis, daß man mit Wasserstoff beladenem Palladiumblech die energischesten Oxydationen auszuführen vermöge. TRAUBES Theorie kommt entschieden die größere Bedeutung zu. Wenngleich manche Forscher, wie REINKE, WURSTER [6], sich schon zu Anfang auf Seite TRAUBES stellten, so stieß die Peroxydhypothese doch bis zum heutigen Tage auf energischen Widerstand. Dabei machte sich geltend, daß die Versuche zum Nachweis von Superoxyd in lebenden Zellen [CLERMONT, MERCADANTE [7]] sich nicht bestätigen ließen [BELLUCCI [8]]. Ganz besonders hat PFEFFER [9] Einwände gegen das Vorkommen von H_2O_2 in lebenden Zellen erhoben, indem er darauf hinwies, daß künstlich in Zellen eingeführtes Wasserstoffperoxyd im Zellinhalte abnorme Oxydationswirkungen hervorruft, daß Stoffe, welche wie Cyanin durch Peroxyd leicht entfärbt werden, in der Zelle diese Entfärbung nicht erleiden, daß endlich nach den Erfahrungen von SCHLOSSBERGER und LIEBIG Wasserstoffperoxyd durch Hefe leicht zerlegt wird. O. LOEW, sowie BOKORNY [10] äußerten sich gleichfalls zu wiederholten Malen entschieden gegen die Annahme, daß Peroxyde in Zellen entstehen und damit die Sauerstoffübertragung zusammenhänge. In der Tierphysiologie hat PFLÜGER [11] die TRAUBEsche

1) W. PFEFFER, Beiträge z. Kenntn. d. Oxydationsvorgänge in leb. Zellen, 1889, p. 427; LIEBREICH, Chem. Centr., 1880, p. 589. — 2) SCOUTETTEN, Compt. rend., Tome XLIV, p. 941 (1856); KOSMANN, Ann. sc. nat. (4), Tome XVIII, p. 111 (1862); POEY, Compt. rend., Tome LVII, p. 348 (1863); JAMIESON, Chem. Centr., 1879, p. 519. — 3) M. TRAUBE, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 2421 (1882); Bd. XVI, p. 463, 123, 1201; Bd. XVII, p. 1062 (1884); Bd. XXII, p. 1496 (1889). — 4) F. HOPPE-SEYLER, Zeitschr. phys. Chem., Bd. II, p. 22 (1877); Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 693; Bd. XII, p. 1551 (1879); Pflüg. Arch., Bd. XII, p. 1 (1877); Bd. XVI, p. 117 (1883); Zeitschr. phys. Chem., Bd. X, p. 35 (1886). Über die Entwickl. d. physiol. Chem. (1884), Festschrift, p. 32. — 5) E. BAUMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 2146 (1883); Zeitschr. phys. Chem., Bd. V, p. 244 (1881). — 6) J. REINKE, Bot. Ztg., 1883, p. 97; WURSTER, Ber. chem. Ges., Bd. XX, p. 2934 (1887). — 7) CLERMONT, Compt. rend., Tome LXXX, p. 1591 (1875); MERCADANTE, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 53 (1876). — 8) BELLUCCI, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 83 (1876); Bd. XII, p. 136 (1879). — 9) W. PFEFFER, Physiologie,' 1. Aufl., Bd. I, p. 374 (1880); Untersuch. bot. Inst. Tübingen, Bd. I, p. 678 (1885); Oxydationsvorgänge, l. c. (1889); Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 82 (1889). — 10) O. LOEW, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 146 (1889); TH. BOKORNY, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 1100, 1848 (1888). — 11) PFLÜGER, Hermanns Handb. d. Physiol., Bd. IV, Abt. 2, p. 93 (1882).

Theorie abgelehnt. Es sei schließlich erwähnt, daß NÄGELI [1]) sich den Hergang der vitalen Oxydation in der Weise vorstellte, daß die Moleküle der oxydablen Substanz und die Sauerstoffmoleküle durch eine spezifische Einwirkung des Protoplasmas gleichzeitig gelockert werden, in einen labilen Zustand geraten, welcher sie zu gegenseitiger Bindung geeignet macht. O. LOEWS Vorstellungen über die vitale Oxydation sind aus diesen Ideen hervorgegangen, und schließen sich an NÄGELIS Hypothese an. NENCKI und SIEBER [2]) betrachteten die lebenden Eiweißmoleküle als leichtoxydable Stoffe, welche molekularen Sauerstoff reduzieren und atomistischen Sauerstoff erzeugen.

Wir werden auf TRAUBES Hypothese und ihre Bedeutung im Lichte der heutigen physikochemischen Anschauungen noch zurückzukommen haben.

TRAUBES Verdienste liegen aber noch in einer anderen Richtung, indem seine Anschauungen grundlegend wurden für die heutigen Kenntnisse von der Natur und den Eigenschaften der Sauerstoff übertragenden Zellsubstanzen selbst. Schon 1858 war TRAUBE [3]) zu der Annahme gekommen, daß die Fermente die Fähigkeit besitzen freien Luftsauerstoff aufzunehmen und ihn auf andere passive Stoffe zu übertragen, beziehungsweise deren Oxydation zu veranlassen. Damals sprach er von „Verwesungsfermenten“. Er hob sodann hervor, daß es zahlreiche derartige Fermente gebe, und daß denselben die Vermittlung der Respiration zukomme. 1877 führte TRAUBE [4]) den Namen „Oxydationsfermente“ ein.

In SCHMIEDEBERGS [5]) Studien finden wir weiterhin zum erstenmal die Wichtigkeit der Erscheinung in das rechte Licht gestellt, daß das Stattfinden der Oxydation in den Geweben nicht allein von der Leichtigkeit der Oxydierbarkeit des Stoffmaterials bestimmt werden kann, da z. B. der so leicht oxydierbare Phosphor im Gewebe keine Oxydation erfährt, während Benzylalkohol oder Salicylaldehyd oxydiert werden. Diese Arbeiten bildeten aber auch den Ausgangspunkt der wichtigen Feststellungen von JAQUET [6]), daß selbst wässerige Extrakte tierischer Organe als Sauerstoffüberträger wirken, und daß man daraus die wirksame Substanz, ohne ihre Wirksamkeit zu vernichten, mit Alkohol fällen kann, während Erhitzen auf 100° die wirksame Substanz zerstört. Damit war eine vollständige Parallele zu den übrigen Enzymen geschaffen, und es hat sich die Ansicht immer mehr und mehr Bahn gebrochen, daß die vitalen Verbrennungen in der Sauerstoffatmung durch derartige Oxydasen vermittelt werden.

Für die katalytische Aktion solcher Stoffe bietet insbesondere das von BREDIG [7]) durch Zerstäubung von Platindraht im elektrischen Lichtbogen zuerst hergestellte Platinsol ein instruktives Vergleichsobjekt, welches imstande ist, auch ohne Zufügung von Wasserstoffperoxyd Guajakharz-Emulsion zu bläuen, wie es im Organismus weit verbreitete Enzyme ebenfalls vermögen. Gelegentlich der Darlegungen über die Analogien zwischen den Enzymwirkungen und der Katalyse durch

1) C. v. NÄGELI, Theorie der Gärung (1879), p. 43. — 2) M. NENCKI u. SIEBER, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVI, p. 1 (1882). — 3) M. TRAUBE, Theorie der Fermentwirkungen (1858), p. 49, 107; Virch. Arch., Bd. XXI, p. 386. — 4) TRAUBE, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 1985 (1877); Bd. XV, p. 659 (1882). — 5) O. SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Pathol., Bd. XIV, p. 288 (1881). — 6) A. JAQUET, Arch. exp. Pathol., Bd. XXIX, p. 386 (1892); Compt. rend. soc. biol. (9), Tome IV, p. 65 (1892). — 7) BREDIG, Anorganische Fermente, Leipzig 1901.

Platinsol (Bd. I, p. 62) wurde auch bereits hervorgehoben, daß zur Erklärung der Platinsolkatalyse ganz wohl die Theorie der Zwischenreaktionen herangezogen werden kann, nach der anzunehmen ist, daß das Platin den Sauerstoff vorübergehend bindet und ihn an die oxydable beigemengte Substanz wieder abgeben kann.

In der Folgezeit war man naturgemäß bemüht, Oxydasen in den verschiedenen tierischen und pflanzlichen Organen und Geweben nachzuweisen, und wendete besonders vielfach Reaktionen an, welche bei Gegenwart von Oxydasen durch Oxydation Farbstoffe ergeben. Ein solches Mittel war die schon von SCHOENBEIN vielfältig in Verwendung gezogene Guajaktinktur. Man fand aber bald, daß fast alle Enzympräparate, die man von Diastase und auch anderen Enzymen herstellen konnte, die Reaktion mit Guajaktinktur und Wasserstoffsuperoxyd oder Guajaktinktur allein gaben; ja LINTNER[1]) versuchte sogar diese Reaktion als Erkennungsmerkmal für Diastase zu verwenden. Der erste Schritt zur Sonderung der diastatischen und oxydasischen Wirkungen bei Diastasepräparaten ging von JACOBSON[2]) aus, welcher zeigte, daß man durch höhere Temperaturen die Fähigkeit, die Guajakreaktion hervorzurufen, zerstören kann, ohne die diastatische Wirksamkeit der Präparate aufzuheben. Es gelang ferner GRÜSS[3]), aus Penicillium ein Diastasepräparat zu gewinnen, welches die Guajakprobe nicht gibt. Übrigens wurde bis auf die neueste Zeit die Fähigkeit von Geweben oder Enzympräparaten, sich mit Guajakharzemulsion allein zu bläuen, von der Eigenschaft, die Guajakbläuung nur in Gegenwart von Peroxyd zu erzeugen, nicht genügend geschieden. Die Guajakreaktion, welche auf Oxydation der Guajakonsäure des Harzes [SCHAER[4])] beruht, ist für sich allein für die Gegenwart von Oxydasen durchaus nicht beweisend, sondern tritt mit einer großen Anzahl oxydierender Mittel: Eisenchlorid, Chromsäure, $KMnO_4$, Brom, Chlor etc., ebenfalls ein. Nach Zerstörung der Oxydasen durch Hitze darf sie daher, wenn ihre Bedeutung (wie es in den Geweben die Regel ist) auf oxydierenden Enzymen beruht, nicht mehr eintreten. Eine Kritik der Brauchbarkeit der Reaktion hat PAWLEWSKI[5]) geliefert.

WURSTER[6]) zeigte, daß alkalische Lösungen von Dimethyl- und Tetramethyl-p-Phenylendiamin zum Nachweise von Oxydasen ebensowohl brauchbar sind; es entstehen rote Farbenreaktionen. H_2O_2 gibt dieselbe Reaktion. m-Phenylendiamin-chlorhydrat in alkalischer Lösung gibt nach ERLWEIN und WEYL[7]) mit H_2O_2 und HNO_2 keine Reaktion, wohl aber mit Ozon. Viel angewendet wurde die von RÖHMANN und SPITZER[8]) in ihrer erfolgreichen Arbeit über die Oxydasen eingeführte Indophenolprobe: eine verdünnte Lösung von 1 Äqu. α-Naphthol, 1 Äqu. p-Phenylendiamin und 3 Äqu. Na_2CO_3 wird an der Luft durch frischen

1) C. J. LINTNER, Zeitschr. Spiritusindustrie, 1886, p. 503. — 2) J. JACOBSON, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XVI, p. 340 (1892). — 3) J. GRÜSS, Festschrift f. Schwendener (1899), p. 187. — 4) SCHAER, Chem. Centr., 1885, Bd. I, p. 711; NEUMANN-WENDER, Österr. Chem.-Ztg., Bd. VII, p. 533 (1904). — 5) BR. PAWLEWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 1313 (1897); E. G. WILLCOCK, Proceed. chem. soc., Vol. XX, p. 197 (1904). Ältere Beobachtungen über die Guajakprobe auch bei JAMIESON, Nature 1878, Vol. XVIII, p. 539. — 6) C. WURSTER, Ber. chem. Gesellsch., Bd. XX, p. 2934 (1887); Bd. XXI, p. 921, 1525, 3195 (1888). — 7) ERLWEIN u. TH. WEYL, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 3158 (1898). — 8) F. RÖHMANN u. W. SPITZER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 567 (1895). Die theoretischen Erörterungen dieser Arbeit wurden durch OSTWALD, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XIX, p. 160 (1896) einer Kritik unterworfen.

Leberbrei sehr rasch blaugefärbt, und färbt sich ohne Zusatz von oxydasenhaltigem Material nur sehr langsam blau. Statt p-Phenylendiamin selbst kann auch dessen Dimethylderivat angewendet werden. Es entstehen hierbei Farbstoffe aus der Reihe der Indamine und Eurhodine. Da bei dieser Reaktion 2 Atome O verbraucht werden, so nahmen RÖHMANN und SPITZER an, daß die Gewebssubstanzen den molekularen Sauerstoff „erregen". Sie haben auch die Leberoxydase extrahiert. Nach meinen Erfahrungen gelingt diese Reaktion sehr allgemein mit pflanzlichen Geweben und Organen; sie wird aber, wie POHL[1]) fand, auch von einigen Pflanzenstoffen nicht enzymatischer Natur: Amygdalin und nicht näher bekannte Stoffe des Tannennadelextraktes, geliefert. Für sich allein genügt diese Reaktion daher ebenfalls nicht zum Aufsuchen oxydasischer Enzyme.

Nach eigenen Erfahrungen lassen sich auch die ungefärbten Reduktionsprodukte von Indigotin, Methylenblau und anderen Farbstoffen in derselben Weise zur Feststellung oxydasischer Wirkungen verwenden. BOURQUELOT[2]) benützte Guajaklösung; KASTLE und SHEDD[3]) die Oxydation von Phenolphtalin zu Phenolphtalein. Ein neueres Mittel ist das „Ursol D" [Blaufärbung: UTZ[4])], ferner nach SAUL[5]) das Verschwinden der roten Färbung von o-Methylaminophenol-sulfat $+ H_2O_2$. KOBERT[6]) führte das Pyramidon als Oxydasenreagens ein. Hat man bestimmte oxydative Leistungen von Geweben oder Gewebsextrakten vor sich, wie zum Beispiel in den Versuchen von SCHMIEDEBERG und JAQUET die Oxydation von Benzylalkohol zu Benzylaldehyd oder Salizylaldehyd zu Salizylsäure, so dient zum qualitativen Nachweise der Oxydasen das Verschwinden der zugesetzten Substanz aus dem Enzymdigestionsgemische, während in erhitzten Kontrollproben die zugesetzte Substanz unverändert bleibt. So ist die Wirkung der Tyrosinase auf das Tyrosin leicht durch das Verschwinden der MILLONschen Probe und durch das Auftreten von starker Reduktion ammoniakalischer Silberlösung zu verfolgen. Allerdings ist auch bei derartigen Schlüssen auf das Vorhandensein von Enzymen die Möglichkeit der Zerstörung anderweitiger oxydierender Agentien durch das Erhitzen kritisch zu erwägen und in jedem speziellen Falle erst sorgfältig auszuschließen.

Quantitative Feststellungen der oxydativen Wirkungen sind bereits in zahlreichen Fällen vorgenommen worden. Man kann zur Kontrolle der Oxydationskatalyse schon die kolorimetrische Anwendung der angeführten Farbenreaktionen verwenden. Viel besser ist es natürlich, die Menge der noch unveränderten Substanz oder die Menge des jeweils schon gebildeten Oxydationsproduktes direkt quantitativ zu bestimmen. So verglich schon SALKOWSKI[7]) die enzymatische Umwandlung von Salizylaldehyd in Salizylsäure durch verschiedene tierische Organe kolorimetrisch mit der Eisenchloridreaktion; auch SPITZER[8]) untersuchte komparativ die

---

1) J. POHL, Arch. exp. Path., Bd. XXXVIII. Nach CEVIDALLI, Biochem. Centr., Bd. III, Rf. 1830, gehört auch das Pyridin zu diesen Stoffen. — 2) BOURQUELOT, Compt. rend. soc. biol., Tome XLVI, p. 896 (1896); Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 301. Über das entstehende gefärbte Oxydationsprodukt: G. BERTRAND, Compt. rend., Tome XXXVII, p. 1269 (1903). — 3) KASTLE u. SHEDD, Amer. chem. Journ., Vol. XXVI, p. 527 (1901). — 4) UTZ, Chemik.-Ztg., Bd. XXVI, p. 1121 (1902); CHLOPIN, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 157. Vgl. auch ARNOLD u. MENTZEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 2902 (1902). — 5) J. E. SAUL, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 1376. — 6) KOBERT, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 262; RODILLON, ibid., 1903, Bd. I, p. 642. — 7) SALKOWSKI, Centr. med. Wiss., Bd. XXXII, p. 913 (1895); Virch. Arch., Bd. CXLVII, p. 1 (1897). — 8) SPITZER, Pflüg. Arch., Bd. LX, p. 303 (1895).

Wirksamkeit verschiedener Organe. Auf Grund der kolorimetrischen Bestimmung der gebildeten Salizylsäure kam MEDWEDEW [1]) für die Oxydase (Aldehydase) des Kalbsleberextraktes zu dem Schlusse, daß die Geschwindigkeit der Oxydation unter den angewendeten Versuchsbedingungen der Konzentration des Enzyms direkt, und der Quadratwurzel aus der Konzentration des Salizylaldehydes indirekt proportional war. In diesen sehr beachtenswerten Untersuchungen kam MEDWEDEW weiter zu dem Ergebnis, daß peroxydartige Zwischenprodukte aufzutreten scheinen, und daß die oxydative Wirkung des Leberextraktes bei Gegenwart von Salizylaldehyd rasch erschöpft wird. Ähnliche Experimentaluntersuchungen sind für andere Fälle sehr notwendig, und es erscheint geboten, sich bezüglich der Sicherheit der Resultate MEDWEDEWS noch zurückhaltend zu äußern. Bei allen qualitativen und quantitativen Untersuchungen über Oxydasen ist zu berücksichtigen, daß die oxydasischen Enzymwirkungen durch mannigfache Faktoren quantitativ verringert, ja in ihrem Effekte gänzlich zum Verschwinden gebracht werden können. Schon SCHOENBEIN machte die Erfahrung, daß Gerbstoffe, Blausäure, Eisenvitriol und andere Substanzen auf die Guajakbläuung hemmend wirken; RAUDNITZ [2]) sah die gleiche Wirkung von Rhodanwasserstoffsäure; HUNGER [3]) beobachtete, daß nicht nur Gerbstoffe die Oxydasenreaktionen hemmen, sondern auch z. B. der Zucker, welcher in der inneren Flüssigkeit reifer Kokosnüsse gelöst ist. Es ist nach den von mir an geotropisch gereizten Wurzeln gemachten Erfahrungen ferner an Antikatalysatoren: Antioxydasen zu denken, ja selbst reduzierende Enzyme können als Gegenwirkung verursachende Stoffe genannt werden. Es bedarf daher jede quantitative Beurteilung oxydasischer Effekte einer überaus kritischen Behandlung. Nicht in Übereinstimmung mit anderweitigen Befunden an Enzymreaktionen steht die Angabe von BACH und CHODAT [4]), daß die Peroxydase bei der Reaktion selbst vollständig verbraucht wird. Diese Befunde sind noch weiter kritisch zu verfolgen.

BREDIG (l. c., p. 87) hat genau dargelegt, daß die Sauerstoffbindung durch Hämoglobin mit oxydasischen Wirkungen nicht zu verwechseln ist. Das Sauerstoffhämoglobin wirkt sauerstoffspeichernd, indem es den Sauerstoff locker bindet. Die Oxydase der roten Blutzellen aber bewirkt die Sauerstoffübertragung an die oxydablen Substanzen der Gewebe. Dies hat auch RACIBORSKI [5]) in seinen verdienstvollen Untersuchungen über die in den Siebröhren vorkommende Oxydase (RACIBORSKIS „Leptomin") nicht hinreichend beachtet, als er eine Analogie dieses Stoffes in seiner Wirkung mit dem Hämoglobin aufstellen wollte. PFEFFER und EWART [6]) haben gezeigt, daß das Hämoglobin nicht ohne wirkliche Analoga im pflanzlichen Stoffwechsel dasteht. Eine Reihe von farbstofferzeugenden Bakterien: Bact. bruneum, cinnabareum, Micrococcus agilis, Staphylococcus citreus, Bacillus ianthinus bindet nachweislich Sauerstoff vermöge ihrer Pigmente in ähnlicher lockerer Weise,

1) A. MEDWEDEW, Pflüg. Arch., Bd. LXV, p. 249 (1896); Bd. LXXIV, p. 193 (1899); Bd. LXXXI, p. 540 (1900); Bd. CIII, p. 403 (1904). — 2) R. RAUDNITZ, Zeitschr. Biolog., Bd. XLII, p. 91 (1901). — 3) F. W. T. HUNGER, Ber. bot. Ges., Bd. XIX, p. 374 (1901). Auch GRÜSS, Wochenschr. Brauerei, Bd. XVIII, p. 310 (1901). — 4) A. BACH u. R. CHODAT, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1342, 2434 (1904); A. BACH, ibid., p. 3785; CHODAT, Arch. Scienc. phys. nat. Genève, Avril 1903, Avril 1904, Mai 1904. — 5) M. RACIBORSKI, Ber. bot. Ges., Bd. XVI, p. 52, 119 (1898); Flora 1898, p. 362. Vgl. auch S. H. VINES, Ann. of Bot., Vol. XV, p. 181 (1901); MOLISCH, Milchsaft und Schleimsaft, p. 63 (1901). — 6) PFEFFER u. EWART, Ber. math.-phys. Klasse kgl. sächs. Ges. Leipzig, 27. Juli 1896.

wie es beim Hämoglobin der Fall ist, und es scheint, daß die biologische Bedeutung solcher Farbstoffe tatsächlich in der Fähigkeit, Sauerstoff aufzuspeichern, zu suchen ist.

Es fehlt nicht an Versuchen auf Grund von Oxydasenreaktionen Lokalisationen der Enzyme in den Zellen anzunehmen. DIETRICH und LIEBERMEISTER [1]) fanden, daß Körnchen im Zellinhalte von Milzbrandbazillen die Indophenolprobe sehr intensiv geben, und vermuten, daß diese Gebilde schon intravital als Sauerstoffüberträger funktionieren. LILLIE [2]) sah die bei der Indophenolprobe färbbaren Partien bei der Untersuchung verschiedener tierischer Gewebe hauptsächlich an der Berührungsfläche von Kern und Cytoplasma. Ja, J. LOEB [3]) glaubt das Recht zu haben, den Zellkern geradezu als ein Oxydationsorgan der Zelle ansehen zu dürfen. Von solchen problematischen Theorien abgesehen, ist aber darauf hinzuweisen, daß SPITZER [4]) aus Leber eine durch Säure fällbare Substanz vom Charakter der Nukleoproteide darstellte, welche in hohem Maße oxydative Wirkungen entfaltete. Unter den wenigen Untersuchungen, welche sich mit einer genaueren Erforschung der Isolierbarkeit und der Eigenschaften von Oxydasen befaßten, hat die Arbeit von SLOWTZOFF [5]) aber gezeigt, daß die oxydierenden Enzyme aus Kartoffeln, Kohl durchaus nicht Nukleoproteidcharakter haben, und weder Phosphor noch Eisen enthalten. An der Hand der kolorimetrisch angewandten Indophenolreaktion erwies sich die Wirkung der von SLOWTZOFF dargestellten Präparate als proportional der Quadratwurzel der Enzymkonzentration.

Nach MEDWEDEW [6]) wird die Leberoxydase durch Trypsin zerstört, weswegen dieser Forscher das Enzym für eine Proteinsubstanz erklärt. Andere Autoren, wie JACOBY [7]), BACH und CHODAT [8]), zweifeln an der Eiweißnatur der Oxydasen.

Mehrfach haben sich interessante Beziehungen zu oxydativen Wirkungen der die Enzyme begleitenden oder vielleicht in ihnen selbst enthaltenen Aschenbestandteile ergeben. BERTRAND [9]) hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß die von ihm gewonnenen Präparate auf Phenole wirksamer Oxydasen (Lakkase) in ihrer Asche viel Mangan (2,5 Proz.) enthalten, und schrieb diesem Bestandteil einen gewissen Anteil an der Wirkung des Enzyms zu. In der Tat wissen wir, unter anderen durch die Untersuchungen von L. MEYER [10]), daß Mangansalze sehr wirksame Sauerstoffüberträger sind, z. B. $MnSO_4$ und $MnCl_2$; dann folgen als nächstwirksame Stoffe die Salze von Kupfer, Eisen, Kobalt, am wenigsten Wirkung entfalten die Salze von Nickel, Zink, Cadmium und Magnesium. Auch TRILLAT [11]) stellte zahlreiche Versuche an, welche dafür sprechen, daß aromatische Stoffe in eiweißhaltigen Lösungen durch kleine Mengen von Mangansalzen bei schwach alkalischer Reaktion starke Oxydations-

1) A. DIETRICH u. G. LIEBERMEISTER, Centr. Bakt., Bd. XXXII, p. 858 (1903). — 2) R. S. LILLIE, Centr. Physiol., 1902, p. 513. — 3) J. LOEB, Arch. Entwicklungsmechan., Bd. VIII, p. 689 (1899). — 4) W. SPITZER, Pflüg. Arch., Bd. LXVII, p. 615 (1896); Fortschritt. Mediz., Bd. XVI, p. 451 (1898). Vgl. auch BORRINO, Centr. Physiol., Bd. XVII, No. 12 (1903). — 5) B. SLOWTZOFF, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXI, p. 227 (1900). — 6) AN. MEDWEDEW, Pflüg. Arch., Bd. CIII, p. 403 (1904). — 7) M. JACOBY, Virch. Arch., Bd. CLVII, p. 235 (1899). — 8) A. BACH u. R. CHODAT, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 42 (1904). — 9) BERTRAND, Ann. chim. phys. (7), Tome XII, p. 115; Compt. rend., Tome CXXIV, p. 1032, 1355 (1897); Bull. soc. chim. (3), Tome XVII, p. 619, 753 (1897). — 10) L. MEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XX, p. 3058 (1887). — 11) A. TRILLAT, Compt. rend., Tome CXXXVII, p. 922 (1903); Tome CXXXVIII, p. 94, 274 (1904); Bull. soc. chim., Tome XXXI. p. 807 (1904).

wirkungen erleiden. SPITZER sprach nun ebenfalls bei dem von ihm isolierten oxydativ wirksamen Lebernukleoproteid, welches als eisenhaltig befunden worden war, dem organisch gebundenen Eisen eine Rolle bei der Sauerstoffübertragung zu. SARTHOU[1]) fand ebenfalls eine pflanzliche Oxydase aus Schinus molle, die „Schinoxydase“, eisenhaltig. Er meint, daß auch kupferhaltige Oxydasen vielleicht noch aufzufinden sein werden. Hinsichtlich der Bedeutung des Mangans als Sauerstoffüberträger sei ferner an die interessanten Beobachtungen von LIVACHE[2]) erinnert, welche gezeigt haben, wie intensiv kleine Beimengungen von Mangan das Eintrocknen, d. h. die Oxydation von Leinöl beschleunigen. Die Hoffnungen, welche man von verschiedenen Seiten auf diese Entdeckungen anorganischer Sauerstoffüberträger gesetzt hat: daß hiedurch die überraschend anwachsende Menge von „Oxydasen“ in ihrer Bedeutung erheblich verringert würde, werden wohl kaum in Erfüllung gehen. Doch dürften die genannten Schwermetallverbindungen als „Zymoexcitatoren“ im Sinne BREDIGS fungieren und ähnlich, wie schwachsaure oder schwachalkalische Reaktion die Wirkung anderer Enzyme stark befördert, auch auf die Wirkung von oxydierenden Enzymen einen mehr oder weniger starken Einfluß nehmen. Messende Versuche fehlen aber auf diesem Gebiete noch ganz, mit Ausnahme einiger quantitativer Ermittlungen von BERTRAND. Als BERTRAND 0,1 g Enzym in 50 ccm Hydrochinonlösung in seiner Wirkung mit Mangan allein und mit Enzym-Mangansalzmischung verglich, erhielt er folgende Werte:

Mit Mangan allein	0,3	ccm	Sauerstoff absorbiert
„ Lakkase aus Luzerne allein	0,2	„	O_2 absorbiert
„ Lakkase + Mangansalz	6,3	„	„ „

BERTRAND nennt diese mineralischen Bestandteile „Cofermente“.

Die rasch fortschreitenden Kenntnisse über die Oxydasen des Tier- und Pflanzenorganismus brachten es mit sich, daß bereits einige Einteilungsversuche, welche Ordnung in das große Heer der einschlägigen Erscheinungen zu bringen bemüht waren, als veraltet zu gelten haben. Dies gilt von der durch BOURQUELOT[3]) vorgeschlagenen Gruppierung der intracellulären „Sauerstofferreger“ in Ozon, welches von Pflanzenextrakten eine Zeitlang zurückgehalten wird; in Ozonide, welche wie das Chinon energisch oxydierend wirken, aber kochfest sind; in echte Oxydasen und viertens in indirekte Oxydasen, welche nur bei Gegenwart von Wasserstoffperoxyd wirken. Auch die Einteilung von GRÜSS[4]), welcher 1. α-Oxydasen, die schon ohne H_2O_2-Zusatz Guajak bläuen; 2. β-Oxydasen, welche hierzu H_2O_2 brauchen; 3. γ-Oxydasen, die beiderlei Wirkungen besitzen und sehr widerstandsfähig gegen Alkohol sind, unterschied, hat sich nicht als brauchbar erwiesen.

Ich möchte an die Spitze der Besprechung der einzelnen oxydasischen Wirkungen die katalytische Spaltung des Wasserstoffperoxyds stellen, welche allgemein verbreitet tierischen und pflanzlichen Geweben zukommt. Schon THÉNARD[5]) beobachtete, daß Fibrin, Lungengewebe, Nierengewebe, ganz ähnlich wie Platin, Gold oder Silber energisch Wasserstoffsuper-

1) J. SARTHOU, Journ. pharm. chim. (6), Tome XI, p. 583 (1900); Tome XIII, p. 464 (1902). — 2) LIVACHE, Compt. rend., Tome CXXIV, 1520 (1897). — 3) E. BOURQUELOT, Journ. pharm. chim. (6), Tome V, p. 465 (1897). — 4) J. GRÜSS, Ber. bot. Ges., Bd. XVI, p. 129 (1898). — 5) THÉNARD, Ann. chim. phys. (2), Tome XI, p. 85 (1819).

oxyd in Wasser und Sauerstoff zerlegen. Die Wirkung ist so allgemein verbreitet zu beobachten, daß BERGENGRUEN [1]) annahm, sie komme einem jeden Protoplasma zu. GOTTSTEIN [2]), welcher die Wasserstoffperoxydkatalase auch für Bakterien sicherstellte, führte die Erscheinung auf Nukleine der Zellen zurück. RAUDNITZ [3]) war wohl der erste, welcher wenigstens für die Wasserstoffperoxydkatalyse durch rohe Milch die Wirksamkeit eines speziellen Enzyms, einer „Superoxydase“ in Anspruch nahm, und auch für die H_2O_2-Katalyse durch Blut gleiche Wirkungen von Superoxydasen wahrscheinlich machte. O. LOEW [4]) wies nun nach, daß solche Enzyme sehr allgemein verbreitet vorkommen: die Katalasen, welche mit den Superoxydasen von RAUDNITZ identisch sind. LOEW unterscheidet eine unlösliche α-Katalase und eine leicht lösliche β-Katalase; erstere dürfte eine Nukleoproteidverbindung der β-Katalase sein. Die Katalasen LOEWs gaben keine Guajakreaktion und keine Indophenolprobe, oxydierten jedoch Hydrochinon. Mit KASTLE und LOEWENHART [5]), welchen wir wertvolle Untersuchungen über die Wasserstoffperoxydkatalyse im Anschlusse an die bereits wiederholt genannten Platinsolversuche BREDIGs verdanken, kann ich jedoch LOEWs Meinung nicht zustimmen, wonach die Katalase eine Anhäufung von Wasserstoffperoxyd in der Zelle zu verhindern hat. Die Katalase steht wohl mit Oxydationsvorgängen in der Zelle in Beziehung. BACH und CHODAT [6]) wiesen nach, daß die Katalase mit den reduzierenden Enzymen von POZZI-ESCOT nichts zu tun hat. Die Katalase des Blutes untersuchte SENTER [7]) genauer. Die „Hämase“ bläut ebenfalls Guajaktinktur nicht; dies ist also eine von der Peroxydkatalyse gänzlich unabhängige Erscheinung. Wichtig ist SENTERs Nachweis, daß die Hämase H_2O_2-Katalyse in neutraler und saurer Lösung eine Reaktion erster Ordnung darstellt. Dasselbe fand ISSAJEW für Hefekatalase. Blausäure wirkt für die Hämase giftig. Überhaupt ergaben sich sehr zahlreiche Analogien zwischen der Wirkung des Platinsols und der Wirkung der Hämase. Es wird noch die Frage zu beantworten sein, ob durch Katalyse auch andere Peroxyde als H_2O_2 gespalten werden können. Die Katalase aus Sterigmatocystis nigra fanden BACH und CHODAT [6]) auf Äthylhydroperoxyd $C_2H_5 \cdot O \cdot OH$ unwirksam, doch entscheidet dieser Fall noch nicht allgemein über die erwähnte Frage.

SCHOENBEIN war der Ansicht, daß die H_2O_2-Abspaltung und die Guajakbläuung einem und demselben Stoff zuzuschreiben seien, wenn er auch bereits wußte, daß beide Erscheinungen nicht immer gemeinsam

1) P. BERGENGRUEN, Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 545. — 2) A. GOTTSTEIN, Virch. Arch., Bd. CXXXIII, p. 295 (1893); GOLDSTEIN, Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 442. — 3) R. RAUDNITZ, Centr. Physiol., Bd. XII, p. 790 (1899); Zeitschr. Biolog., Bd. XLII, p. 106 (1902). — 4) O. LOEW, Rep. Agricult. Departm. Washington, 1901; Zeitschr. Biolog., Bd. XLIII, p. 256 (1902); Centr. Bakt. (II), Bd. X, p. 177 (1903). Auch POZZI-ESCOT, Bull. soc. chim., Tome XXVII, p. 284 (1902). — 5) A. S. LOEWENHART u. J. H. KASTLE, Amer. chem. Journ., Vol. XXIX, p. 397, 563 (1903). — 6) A. BACH u. R. CHODAT, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 1756 (1893); A. J. VANDEVELDE u. J. LEBOUCQ, Chem. Centr., 1904, Bd. I, p. 196. Über Hefekatalase: N. WENDER, Chemik.-Ztg., Bd. XXVIII, p. 300 (1904); W. ISSAJEW, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XLII, p. 102 (1904); M. E. POZZI-ESCOT, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 633. Bakterienkatalase: E. LÖWENSTEIN, Münch. med. Wochenschr., Bd. L, No. 50 (1903). Malzkatalase: L. LIEBERMANN, Pflüg. Arch., Bd. CIV, p. 176 (1904). Zuckerrohr: C. A. BROWNE, Biochem. Centr., 1904, Ref. 1015. — 7) G. SENTER, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XLIV, p. 257 (1903); Proceed. Roy. Soc., Vol LXXIV, p. 201 (1904); O. LOEW, Pflüg. Arch., Bd. C, p. 332 (1903); H. EULER, Arkiv för Kemi, Bd. I, p. 329, 357 (1904); E. REISS, Zeitschr. klin. Med., Bd. LVI, Heft 1 (1905).

vorkommen müssen. In neuerer Zeit maß noch SPITZER[1]) das Oxydationsvermögen tierischer Organe durch die H_2O_2-Katalyse. LÉPINOIS[2]) zeigte jedoch, daß die Intensität der Guajakbläuung bei verschiedenen Objekten der Befähigung zur Wasserstoffperoxydkatalyse nicht parallel geht. Wir werden daher, diesen und den erwähnten, von LOEW herrührenden Beweisen folgend, die eigentlichen Oxydasewirkungen von den Katalasewirkungen zu scheiden haben.

An der Hand der Resultate, welche bei fraktionierter Fällung der Oxydase aus Lactarius mit Alkohol erhalten wurden, haben CHODAT und BACH[3]) die Ansicht aufgestellt, daß die bisher als Oxydasen bezeichneten Präparate als Gemische von Enzymen zweierlei Kategorien aufzufassen seien. Die eine Fraktion ist bereits in 40-proz. Alkohol löslich, bläut für sich selbst Guajaktinktur nicht, hat keine weiteren oxydierenden Eigenschaften, ist aber imstande, H_2O_2 zu aktivieren und so als Sauerstoffüberträger zu fungieren. Diese Fraktion wurde als Peroxydase bezeichnet, im Anschluß an die ältere von LINOSSIER[4]) stammende Bezeichnung Peroxydase, für ein aus Eiter durch Alkoholfällung gewonnenes Präparat, welches Guajaktinktur $+ H_2O_2$ bläute, für sich aber keine oxydierenden Eigenschaften besaß. BACH und CHODAT[5]) stellten Peroxydasepräparate aus Kürbisfrüchten und Meerrettigwurzeln dar. Größere Mengen Wasserstoffperoxyd zerstören die Peroxydasen, wie schon SCHOENBEIN beobachtete. Mit dem Begriffe der Peroxydasen decken sich auch die „Anaëroxydasen" von BOURQUELOT und MARCHADIER[6]). Die zweite in 40-proz. Alkohol fast unlösliche Fraktion der Laktariusoxydase soll nach CHODAT und BACH molekularen Sauerstoff unter Peroxydbildung aufnehmen und wird durch Peroxydasen stark aktiviert; dieses Enzym wurde als Oxygenase bezeichnet. Nach der Auffassung der beiden genannten Forscher hätte man es also in den Oxygenasen mit peroxydartigen Verbindungen zu tun, welche erst durch ein zweites Enzym aktiviert werden und Sauerstoff an oxydable Substanzen abgeben. Übrigens haben auch KASTLE und LOEWENHART[7]) behauptet, daß man die oxydierenden Enzyme als organische Peroxyde auffassen kann.

Die erwähnte Ansicht über die Natur der „Oxygenasen" steht nun auch in genetischen Beziehungen zu der Hypothese von BACH[8]), daß Peroxydbildung eine wichtige Rolle bei den Oxydationsvorgängen in der Zelle spielt: wie man sieht, eine weitere Fortführung der Theorien TRAUBES. Während sich BACH anfangs bezüglich des Vorkommens von Superoxyd in Zellen sehr zurückhaltend ausdrückte, wurde er an der Hand von Reaktionen, die er bei langsam verlaufenden Oxydationen erhielt, in der Ansicht bestärkt, daß Peroxydbildung ein unvermeidliches Zwischenstadium bei allen Oxydationen darstellt. Gleichzeitig stellte auch ENGLER[9]) mit seinen Mitarbeitern WILD und WEISSBERG die all-

1) SPITZER, Pflüg. Arch., Bd. LXVII, p. 615 (1897). — 2) LÉPINOIS, Compt. rend. soc. biol., 29. Mars 1899. — 3) R. CHODAT u. BACH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 606 (1903); Biochem. Centr., 1903. — 4) LINOSSIER, Compt. rend. soc. biol., Tome L. p. 373 (1898). — 5) BACH u. CHODAT, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 600 (1903). — 6) BOURQUELOT u. MARCHADIER, Journ. pharm. chim. (6), Tome XX, p. 5 (1903); Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 1432 (1904). — 7) J. H. KASTLE u. A. B. LOEWENHART, Amer. chem. Journ., Vol. XXVI, p. 539 (1901). — 8) A. BACH, Compt. rend., Tome CXIX, p. 286 (1894); Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 828; Compt. rend., Tome CXXIV, p. 951 (1897). — 9) ENGLER u. W. WILD, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 1669 (1897); ENGLER u. WEISSBERG, ibid., Bd. XXXI, p. 3046 (1898); ENGLER, ibid., Bd. XXXIII, p. 1090 (1900); Bd. XXXVI, p. 2642 (1903); C. ENGLER, ibid., Bd. XXXVII, p. 49, 3268 (1904);

gemeine Theorie auf, daß superoxydartige Oxydationsprodukte bei allen Autoxydationen durch Anlagerung von zwei oder je zwei Sauerstoffatomen entstehen. So würde Natriumsuperoxyd gebildet werden nach der Gleichung

$$\begin{matrix} NaOH \\ NaOH \end{matrix} + O_2 = \begin{matrix} NaO \\ | \\ NaO \end{matrix} + H_2O_2,$$

wenn man Natrium auf Aluminiumblech verbrennen läßt. Als Reaktionen auf H_2O_2 kommen vor allem in Betracht die sehr empfindliche Probe mit Titanschwefelsäure (Gelbfärbung), sowie die Chromsäureprobe. Bei der letzteren fügt man 4—5 Tropfen Chromsäure, das gleiche Volumen Amylalkohol zu, worauf bei Schütteln eine indigblaue Reaktion eintritt [GRIGGI[1])]. Mit der ENGLER-BACHschen Hypothese von der Rolle der Superoxydbildung bei Oxydationsprozessen steht jedoch die von VAN'T HOFF[2]) entwickelte Anschauung vom Wesen der Oxydationsprozesse in völligem Widerspruche. VAN'T HOFF nimmt an, daß nicht die molekulare Form des Sauerstoffes wirksam ist, sondern (vielleicht schon vorher vorhandene) Spaltstücke, deren Menge im Falle des Gleichgewichtes $O_2 \rightleftarrows 2\,O$ sich mit der Quadratwurzel des Sauerstoffdruckes ändern müßte. Diese Spaltstücke sind nun elektrisch entgegengesetzt geladene Ionen, von denen die einen mit dem oxydablen Stoffe sich vereinigen, während die anderen dem Sauerstoff ihre Ladung mitteilen. Da die VAN'T HOFFsche Ansicht gewichtige experimentelle Stützpunkte besitzt, und die (allerdings ebenfalls viele beachtenswerte Gesichtspunkte darbietende) Theorie von ENGLER eine Reihe von Erfahrungen nicht weiter berücksichtigt, ist die gegenwärtige Sachlage mindestens noch unentschieden. Nicht beistimmen kann ich der Meinung BACH und CHODATS[3]), daß H_2O_2 nur fälschlich als stark toxisch für Tier- und Pflanzenzellen angegeben worden sei, weil ich in den Versuchen dieser Autoren den Nachweis vermisse, daß das dargereichte H_2O_2 tatsächlich von den Organismen aufgenommen worden ist[4]). BACH und CHODAT[5]) wollen auch die Beobachtung, daß der Preßsaft von Lathraea und verschiedener anderer Pflanzen Jodkaliumstärkepapier bläut, für die Existenz von Peroxydbildung in lebenden Zellen ins Treffen führen. Doch hat ASO[6]) gefunden, daß die Jodkalistärkebläuung der Guajakbläuung durch Pflanzensäfte nicht parallel geht, und die Reaktion auf JK-Stärke auch mit gekochten Säften gelingen kann; überdies ließ der positive Ausfall der GRIESSschen Reaktion in einigen Fällen auf die Gegenwart von Nitrit schließen. Die Deutung der interessanten Versuche von BACH und CHODAT ist daher bisher keine sichere. Ich kann es auch nicht als ausgeschlossen betrachten, daß „Oxygenase" und Peroxydase miteinander im Verhältnisse von Enzym und Zymo-

ENGLER u. WEISSBERG, Krit. Stud. über die Vorgänge d. Antooxydation. Braunschweig 1904. Auch MANCHOT, Lieb. Ann., Bd. CCCXXV, p. 93 (1903). Zur Theorie der Oxydationsprozesse besonders: W. OSTWALD, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XXXIV, p. 248 (1900); R. LUTHER u. N. SCHILOW, ibid., Bd. XLVI, p. 777 (1904). Sodann F. HABER, ibid., Bd. XXXIV, p. 513; HABER u. F. BRAN, ibid., Bd. XXXV, p. 81 (1900).

1) G. GRIGGI, Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 131. Oxydation der blaßblauen Fällung von Ferrocyankali mit FeO-Salzen zu Preußischblau: E. BARRALET, Chem. News, Vol. LXXIX, p. 136 (1899). — 2) VAN'T HOFF, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XVI, p. 471 (1897). Auch JORISSEN, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 1951 (1897). — 3) R. CHODAT u. BACH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 1275 (1902). — 4) Vgl. auch O. LOEW, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 2487 (1902). — 5) BACH u. CHODAT, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 2464 (1902); ibid., p. 3943. — 6) K. ASO, Beihefte bot. Centr., Bd. XV, p. 208 (1903); Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. V, p. 481 (1903).

excitator oder Enzym und Kinase stehen; darüber sind weitere Untersuchungen abzuwarten.

GRÜSS[1]) hat versucht, die H_2O_2 aktivierende Peroxydase als „Reversionsenzym“ der Oxydasen aufzufassen; abgesehen von der nicht einwandfreien Ansicht, daß dieselbe Reaktion nach ihren beiden Richtungen durch zwei Enzyme beeinflußt werden soll, fehlt der Nachweis, daß die Peroxydasen Sauerstoff aus jenen Verbindungen abzuspalten vermögen, welche die Oxydasen mit Hilfe aufgenommenen Sauerstoffes bilden.

NASSE[2]) hatte für die Oxydationen im Organismus ausschließlich den Vorgang der Hydroxylierung in Anspruch genommen, nicht Oxydation durch Spaltung des Sauerstoffmoleküls; es wäre also die primäre Sauerstoffwirkung auf Wasser anzunehmen und die Hydroxylionen würden mit den oxydablen Substanzen reagieren. Auch diese Auffassung bietet bemerkenswerte theoretische Gesichtspunkte. NASSE und FRAMM[3]) suchten sie durch den Nachweis zu stützen, daß die Guajakreaktion an oxydasehaltigen Gewebssäften auch bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff eintreten kann. Nach den Versuchen von PORODKO[4]) wäre aber daran zu denken, daß die von NASSE und FRAMM beobachtete Bläuung schon durch die geringe Menge des in der Flüssigkeit gelösten Sauerstoffes verursacht worden sein könnte.

Die Einteilung der verschiedenen Oxydasen dürfte, wie sonst bei Enzymen, am besten nach dem spezifischen Wirkungskreise der einzelnen Oxydasen zu bewerkstelligen sein. Leider ist bei den meisten Vorkommnissen nicht von diesem Gesichtspunkte aus untersucht worden, und wir finden in den Studien über die Verbreitung der Oxydasen, z. B. jenen PASSERINIS[5]), ausschließlich aromatische, leicht oxydable Substanzen zum Nachweise der Enzyme verwendet, vor allem Guajaktinktur, was natürlich nur Ergebnisse bezüglich der auf solche Substanzen wirksamen Enzyme liefern kann, und Enzyme, welche auf andere Stoffe wirken, gänzlich außer acht läßt. Ein rationelles Studium der Oxydasen hat zur Voraussetzung, daß die auf Oxydationsfähigkeit zu untersuchenden Stoffe der Enzymlösung oder dem Gewebebrei zugesetzt werden und ihre Abnahme und Veränderungen dauernd kontrollierbar sind.

Da dies relativ selten geschehen ist, sind wir gerade bezüglich der Rolle der oxydierenden Enzyme bei der Zersetzung der Atmungsmaterialien: Zucker und Fette im Pflanzenorganismus erst äußerst dürftig unterrichtet. Daß tatsächlich oxydierende Enzyme bei der Zerstörung des Zuckers im Körper eine hervorragende Rolle spielen, haben erst in neuester Zeit interessante Versuche von N. SIEBER[6]) gezeigt. SIEBER gewann aus Blutfibrin und Milz verschiedene Enzympräparate: wasserlösliche, neutralsalzlösliche und sowohl in Wasser als auch in Alkohol lösliche Enzyme. Die Präparate gaben Eiweißreaktionen, ihre Asche enthielt Eisen oder Mangan, aber kein Kupfer; die neutralsalzlösliche Fraktion lieferte die Blaufärbung mit Guajakharz allein, aber nicht die Peroxydasereaktion (H_2O_2 + Guajak), ebenso zersetzte sie nicht H_2O_2, enthielt also keine Katalase; die Indophenolprobe und Guajakolprobe

1) GRÜSS, Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 356 (1903); Zeitschr. ges Brauwes., Bd. XXVII, p. 686 (1904). — 2) O. NASSE, Chem. Centr., 1892, Bd. I, p. 173; Rostocker Ztg., No. 363 (1895). Ref. von OSTWALD in Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XIX, p. 189 (1896). Vgl. auch H. FRIEDENTHAL, Festschrift f. Salkowski (1904). — 3) NASSE u. FRAMM, Pflüg. Arch., Bd. LXIII, p. 203 (1896). — 4) PORODKO, Beihefte bot. Centr., Bd. XVI, p. 1 (1904). — 5) N. PASSERINI, Nuov. giorn. bot. Ital., Vol. VI, p. 296 (1899). Übersicht von N. WENDER, Chem.-Ztg., Bd. XXVI, p. 1217 (1902). — 6) N. SIEBER, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXIX, p. 484 (1903).

fiel positiv aus; ebenso verhielt sich die wasserlösliche Fraktion, während sich die dritte Fraktion durch ihren Peroxydasegehalt unterschied. Alle drei Fraktionen zersetzten stark Zucker, so daß die Hälfte des zugesetzten Traubenzuckers schon nach wenigen Stunden, und nach 3 Tagen im Thermostaten mehr als 80 Proz. der Zuckermenge verschwunden war. Hierbei entstand starke Jodoformreaktion, es wurde CO_2 gebildet und Sauerstoff verbraucht. Damit ist wohl die früher etwas schwankende Lehre von der Glykolyse im Blute (CLAUDE-BERNARD, LÉPINE, RÖHMANN und SPITZER) auf besseren Boden gestellt, zumal STOKLASA und CZERNY, FEINSCHMIDT, ARNHEIM und ROSENBAUM [1]) und andere Forscher die Spaltung des Zuckers in Kohlensäure und Alkohol im Organismus wahrscheinlich gemacht haben. KOSTYTSCHEW [2]) und MAXIMOW [3]) haben ferner über Acetondauerpräparate und Preßsaftpräparate aus Aspergillus niger berichtet, welche bei Zusammenbringen mit Zuckerlösung CO_2-Produktion und O_2-Aufnahme nachweisen ließen, allerdings wegen der mangelhaften Versuchsmethodik nur in relativ sehr geringem Maße. Gegenüber diesen Versuchen kann ich den von PORODKO [4]) bezüglich seiner Meinung, daß den Oxydasen bei den Atmungsvorgängen keine Bedeutung zukomme, beigebrachten experimentellen Belegen weniger Vertrauen entgegenbringen, da man zum Nachweise der postmortalen Glykolyse jedenfalls möglichst kräftig atmende Objekte unter Zuckerzusatz und genauer quantitativer Kontrolle des letzteren heranzuziehen hat. Da wir dafür Anhaltspunkte haben, daß in der Zuckerveratmung zuerst Spaltungen ohne Sauerstoffaufnahme im Zuckermolekül erfolgen, so dürfte die Glykolyse ein recht komplizierter Vorgang sein, in welchem die Oxydasen nicht direkt primär angreifen müssen, sondern, vielleicht sogar in der Regel, die sekundär entstandenen Spaltungsprodukte des Zuckers oxydieren. Es muß sich nun nicht gerade immer um Alkoholgärung und Zymasewirkung im primären Spaltungsprozesse handeln. WEINLANDS [5]) interessante Erfahrungen über die intramolekulare Atmung von Ascaris lumbricoides zeigten, daß der Zucker hier durch das Ascarisenzym in CO_2 und Valeriansäure zerfällt. Es muß daher durchaus unbestimmt gelassen werden, worin die Tätigkeit der Oxydasen bei der Glykolyse besteht. Nachzusehen wäre aber jedenfalls, ob sich bei der Glykolyse nicht Oxydationsprodukte des Äthylalkohols nachweisen lassen, vor allem Acetaldehyd, welcher bei der Alkoholoxydation regelmäßig gebildet wird [6]). Ebensowenig bekannt wie der oxydative Abbau des Zuckers im lebenden Organismus unter dem Einflusse von Enzymen ist die Rolle, welche Enzyme bei der Oxydation und dem Abbau von Fetten in der lebenden Zelle bei der Sauerstoffatmung spielen. MAQUENNE [7]) hatte vor längerer Zeit das Vorkommen leicht oxydierbarer aromatischer Stoffe

1) STOKLASA u. CZERNY, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 622 (1903); STOKLASA, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 358 (1904); FEINSCHMIDT, Hofmeisters Beitr., Bd. IV, p. 511 (1903); ARNHEIM u. ROSENBAUM, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XL, p. 220 (1903). — 2) S. KOSTYTSCHEW, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 207 (1904). — 3) N. A. MAXIMOW, ibid., p. 225 (1904). — 4) S. Anm. 4, p. 476. — 5) E. WEINLAND, Zeitschr. Biolog., Bd. XLII, p. 55 (1901); Bd. XLIII, p. 86 (1902); Bd. XLV, p. 113 (1904); Verworns Zeitschr. allg. Physiol., Bd. I, Ref. p. 255 (1902). Über Zuckerabbau im Tierkörper (intermediäre Oxalsäurebildung) vgl. P. MAYER, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXVIII, p. 135 (1903). Die von A. BACH u. F. BATELLI: Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 1351 (1903) entwickelten Anschauungen über Kohlenhydratabbau dürften kaum so allgemein zutreffen, wie diese Forscher annehmen. Dasselbe gilt bezüglich J. STOKLASA, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 669 (1905). — 6) Vgl. P. SABATIER u. J. B. SENDERENS, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 738, 921 (1903). — 7) L. MAQUENNE, Annal. agron., Tome IV, p. 50 (1879).

in den Geweben fetthaltiger Organe angegeben. Ein Enzym aus gärenden Oliven hat TOLOMEI[1]) unter den Namen Olease beschrieben. Es soll das Olivenfett in CO_2, Ölsäure, Essigsäure, Sebacinsäure und andere Fettsäuren spalten, und die Guajakreaktion geben. Außer diesen Angaben, deren Tragweite zweifelhaft ist, wissen wir über die Beteiligung von Enzymen an der Fettoxydation überhaupt nichts und die grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiete sind noch zu liefern.

O. LOEW[2]) hat die Ansicht geäußert, daß die Stoffe der Fettreihe im Atmungsprozesse durch das Protoplasma selbst oxydiert werden, während die für das Plasma unangreifbaren Benzolderivate durch oxydasische Enzyme oxydiert werden. Ich vermag diesen dualistischen Standpunkt nicht einzunehmen.

Von den Aminosäuren und Eiweißspaltungsprodukte angreifenden Oxydasen ist nur ein Enzym, die Tyrosinase, näher bekannt, welche BOURQUELOT und BERTRAND[3]) zuerst im Pflanzenreiche auffanden, bei Hutpilzen, wo sie neben einem zweiten Enzym an der Verfärbung der Gewebsschnittflächen beteiligt ist. Durch die Forschungen von FÜRTH, GESSARD, COTTE[4]) wurde gezeigt, daß die Tyrosinase auch im Tierreiche allgemein verbreitet vorkommt. BERTRAND[5]) führte zuerst den Nachweis, daß die beiden in Hutpilzen vorkommenden Färbung der Schnittfläche erzeugenden Enzyme: Tyrosinase und Lakkase sich voneinander trennen lassen, und daß die Lakkase allein auf Hydrochinon und Pyrogallol wirkt, während die Tyrosinase allein in Tyrosinlösungen Dunkelfärbung erzeugt. HARLAY[6]) benützte die Russula-Tyrosinase als Hilfsmittel bei der Aufsuchung von Tyrosin in Verdauungsgemischen. GESSARD[7]) wies das Enzym sodann im Glyzerinauszuge der Pilze nach. BERTRAND[8]) bewies hierauf, daß auch die Rot- und Schwarzfärbung des Zuckerrübensaftes mit einer enzymatischen Tyrosinoxydation zusammenhängt; die Lokalisation der Zuckerrübentyrosinase, über welche auch EPSTEIN[9]) Mitteilungen machte, ist nach BERTRAND[10]) in den Leitbündeln zu suchen.

BOURQUELOT und HÉRISSEY[11]) zeigten, daß ferner die Schwarzfärbung der Hülsenschalen von Vicia Faba durch enzymatische Tyrosinoxydation bedingt ist. Wichtig war sodann der Nachweis von GONNERMANN[12]), daß das im Rübensafte vorhandene Tyrosin bei der Tyrosinasewirkung in Homogentisinsäure übergeht; auch bei der Tyrosinoxydation durch die Hymenomycetentyrosinase gelang ihm der Nachweis der Homogentisinsäure nach dem Verfahren von HUPPERT. Nach den Untersuchungen von BERTEL ist in der Tat nicht daran zu zweifeln, daß die Spaltung des Tyrosins in Homogentisinsäure, Kohlensäure und Ammoniak unter

1) G. TOLOMEI, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 879. — 2) O. LOEW, Kochs Jahresber. Gärungsorg., 1899, p. 286. — 3) E. BOURQUELOT u. G. BERTRAND, Journ. pharm. chim. (6), Tome III, p. 177 (1896); Bull. soc. mycol. France, 1896, p. 18, 27; BOURQUELOT, ibid., 1897, p. 65. — 4) O. v. FÜRTH u. SCHNEIDER, Hofmeisters Beitr., Bd. I, p. 229 (1901); v. FÜRTH, Vergleichende chem. Physiol. d. nied. Tiere (1903), p. 94; BIEDERMANN, Pflüg. Arch., Bd. LXXII, p. 105 (1898); GESSARD, Compt. rend. soc. biol., Tome LIV, p. 1304 (1902); COTTE, ibid., Tome LV, p. 137 (1903); FLOR. M. DURHAM, Proceed. Roy. Soc., Vol. LXXIV, p. 310 (1904). — 5) BERTRAND, Compt. rend., Tome CXXIII, p. 463 (1896). — 6) HARLAY, Journ. pharm. chim. (6), Tome IX, p. 225, 424 (1899); Tome XI, p. 172 (1900). — 7) C. GESSARD, Ann. Inst. Pasteur, Tome XV, p. 593 (1901); ibid., p. 817; Compt. rend., Tome CXXX, p. 1327 (1900); Compt. rend. soc. biol., 22. Mai 1904. — 8) BERTRAND, Compt. rend., Tome CXXII, p. 1215 (1896). — 9) ST. EPSTEIN, Arch. Hyg., Bd. XXXVI, p. 1490. — 10) BERTRAND, Bull. soc. chim., Tome XIV, p. 21. — 11) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Journ. pharm. chim. (6), Tome VIII, p. 385 (1898). — 12) GONNERMANN, Pflüg. Arch., Bd. LXXXII, p. 289 (1900).

Sauerstoffaufnahme zu den allgemein verbreiteten Stoffwechselvorgängen zählt, und daß die Tyrosinase zu den wichtigsten Oxydasen gehört. Die dunkelgefärbten Stoffe, welche aus Homogentisinsäure bei leicht alkalischer Reaktion so schnell entstehen, sind noch nicht näher bekannt. Im Leben des Organismus werden sie nicht gebildet, ohne daß sicherstände, ob daran eine rasch anschließende Weiteroxydation der Säure die Schuld trägt. Die Wirkungssphäre der Tyrosinase ist durch v. FÜRTH und SCHNEIDER [1]) untersucht worden bei tierischen Enzymen. Die Präparate waren wirksam auf Tyrosin, Brenzkatechin, Hydrochinon, Oxyphenyläthylamin, nicht aber auf Tyrosin im ungespaltenen Eiweißmolekül. Doch bedürfen diese Erfahrungen noch einer kritischen Weiterführung mit Enzymen verschiedener Provenienz, um die konstanten Eigenschaften der Tyrosinase von den Wirkungen beigemengter Enzyme einigermaßen unterscheiden zu können. Es ist auch noch nicht ganz sicher, ob die NH_3-Abspaltung und Oxydation des Tyrosins bei der Homogentisinsäurebildung immer als gemeinsame Wirkung eines einzigen Enzyms aufzufassen sind. 0,05 Proz. Alkalizusatz beförderte die Wirkung der von FÜRTH untersuchten Tyrosinasen stark; 0,05 Proz. Essigsäure war hemmend. GESSARD [2]) sah, daß Gegenwart von H_2O_2 die Tyrosinasewirkung beschleunigte.

Auch Bakterien produzieren Tyrosinase. Dies stellte GESSARD [3]) für Bacillus pyocyaneus fest, LEHMANN [4]) für andere Bakterien. Andere auf Stickstoffverbindungen wirksame Oxydasen kennt man aus dem Pflanzenreiche nicht. Auf tierphysiologischem Gebiete hat man Bildung von Harnsäure aus Nukleinbasen in Autolysengemischen beobachtet [5]).

Naturgemäß haben wir ferner zu den Oxydasen zu rechnen das von BUCHNER und MEISENHEIMER entdeckte Enzym der Essigsäurebakterien, welches unabhängig von der sonstigen Lebenstätigkeit dieser Mikroben Alkohol in Essigsäure überführt. Es dürfte nun wohl auch keine Schwierigkeit mehr bieten, die Wirkungssphäre dieser Oxydase, die man als Acetase bezeichnen kann, genauer abzugrenzen und zu bestimmen, welche von den bei den Essigsäuregärern beobachteten Oxydationen (vergl. p. 416) auf Rechnung dieses Enzyms zu stellen sind. Nach HENNEBERG und WILKE [6]) dürfte die Guajak-H_2O_2-Reaktion, welche Essigbakterien häufig geben, nicht auf eine Peroxydase zu beziehen sein, da diese Reaktion durch Siedehitze nicht aufgehoben wird.

OMELIANSKI [7]) hat sich vergeblich bemüht, die hypothetische Oxydase bei den Nitritmikroben nachzuweisen. Erwähnt sei, daß nach den Angaben SARTHOUS [8]) Kaliumferrocyanid zu Ferricyanid durch die Oxydase aus der Rinde von Schinus molle (Schinoxydase) oxydiert werden kann.

Nicht sehr klar ist trotz der ziemlich umfangreichen einschlägigen Literatur die Wirkung der sog. Oenoxydase des Weines, worüber Arbeiten von TOLOMEI, CAZENEUVE, BOUFFARD, MARTINAUD, LABORDE [9])

1) v. FÜRTH u. SCHNEIDER, Hofmeisters Beitr., Bd. I, p. 229 (1901). — 2) GESSARD, Compt. rend. soc. biol., Tome LV, p. 637 (1903); Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 774 (1904). — 3) GESSARD, Compt. rend. soc. biol. (10), Tome V, p. 1033 (1898). — 4) K. B. LEHMANN, Münch. med. Wochenschr., Bd. XLIX, p. 340 (1902). — 5) Vgl. hierüber SPITZER, Pflüg. Arch., Bd. LXXVI, p. 192 (1899); A. SCHITTENHELM, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XLII, p. 251 (1904); H. WIENER, Arch. exp. Path., Bd. XLII, p. 373; R. BURIAN, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XLIII, p. 497 (1905). — 6) HENNEBERG u. WILKE, Centr. Bakt. (II), Bd. IX, p. 725 (1902). — 7) OMELIANSKI, Centr. Bakt. (II), Bd. IX, p. 113 (1902). — 8) SARTHOU, Journ. pharm. chim. (6), Tome XI, p. 482 (1900); Tome XII, p. 104; Tome XIII, p. 464 (1901). — 9) TOLOMEI, Just bot. Jahresber., 1896, Bd. I, p. 266; CAZENEUVE, Compt. rend., Tome CXXIV, p. 406, 781; BOUFFARD, ibid., p. 706 (1897); Kochs Jahresber., 1898, p. 302, 303; LABORDE, Compt. rend., Tome CXXVI, p. 536 (1898).

und anderen Forschern vorhanden sind. Das Enzym bläut Guajak sehr schnell, wirkt auf die Weinfarbstoffe, aber angeblich auch auf die Bouquetstoffe des Weines, so daß alle Veränderungen beim Altern der Weine durch das Enzym zustande kommen sollen.

Infolge der Auswahl der Reagentien bei der Untersuchung auf Oxydasen sind die Enzyme, welche auf aromatische Stoffe oxydierend einwirken, wohl am besten gekannt. Die ersten Beobachtungen über solche Enzyme wurden 1883 durch YOSHIDA [1]) am Safte des japanischen Lackbaumes (Rhus vernicifera) gemacht. Der austretende Saft färbt sich an der Luft schnell dunkel. Er enthält, wie BERTRAND [2]) nachwies, ein leicht oxydables Phenol: das Lakkol, und eine beim Kochen unwirksam werdende, die Oxydation katalysierende Substanz, BERTRANDS Lakkase. Die Lakkase oxydiert Hydrochinon zu Chinon, auch Pyrogallol unter CO_2-Abspaltung, wirkt auch auf Gallussäure und Tannin, und bläut Guajaktinktur. Oxydabel sind viele zwei- und mehrwertige Ortho- und Paraphenole und Polyamine. BERTRAND [3]) benannte auch das von ihm und BOURQUELOT [4]) näher untersuchte ähnlich wirksame Enzym von Hutpilzen als Pilzlakkase. Dieses Enzym oxydiert Anilin, o- und p-Toluidin, o-, m- und p-Kresol, Hydrochinon, Pyrogallol, Resorcin, Guajakol, Eugenol, auch das in Wasser unlösliche o-, m- und p-Xylenol; α-Naphthol gibt Violettfärbung, β-Naphthol keine Färbung. Essigsäurezusatz soll die Wirkung befördern. Ein ähnliches Enzym produziert wohl auch Hefe [5]).

Die gewöhnliche Oxydasereaktion mit Guajaktinktur, die Indophenolprobe, die Proben mit Phenylendiaminen gehen sehr häufig parallel, wie z. B. bei der Oxydase in den Wurzelspitzen, welche auf Homogentisinsäure einwirkt, und wie aus den Untersuchungen von ASO [6]) hervorgeht. Doch kennen wir, worauf GRÜSS [7]) mehrfach aufmerksam gemacht hat, Oxydasen, welche keine Guajakbläuung liefern, wohl aber mit salzsaurem Tetramethyl-p-Phenylendiamin die violette Reaktion geben. Dahin gehört die Oxydase aus Bierhefe, die Oxydase aus Ustilago, und die „Spermase“ aus Gerstenmalz. GRÜSS nannte diese Oxydasen zur Unterscheidung von der auf Guajak wirksamen Lakkase „Aminoxydasen“.

In der Frucht von Diospyros Kaki wurde durch ASO und SAWAMURA [8]) eine Oxydase nachgewiesen, welche auf Tannin einwirkt. Auch die Farbe des schwarzen Tees wird nach ASO und POZZI-ESCOT [9]) durch eine derartige Oxydase, die auf die Gerbsäure einwirkt, hervorgerufen; die Rötung der Sumachblätter im Laufe der Vegetationsperiode soll ebenfalls mit einer auf das Tannin einwirkenden Oxydase im Zusammen-

---

1) YOSHIDA, Journ. chem. Soc., 1883. — 2) BERTRAND, Compt. rend., Tome CXVIII, p. 1215 (1894); Tome CXX, p. 266; Tome CXXI, p. 166 (1895); Tome CXXII, p. 1132 (1896). — 3) BERTRAND, Compt. rend., Tome CXXIII, p. 463 (1896). — 4) BOURQUELOT u. BERTRAND, Compt. rend., Tome CXXI, p. 783 (1895); Bull. soc. Mycol., 1896, p. 18, 27; BOURQUELOT, Compt. rend., Tome CXXIII, p. 260, 315, 423 (1896); Journ. pharm. chim. (6), Tome IV, p. 145, 241 (1896). — 5) Hierzu: W. ISSAJEW, Zeitschr. phys. Chem., Bd. LXII, p. 138 (1904). — 6) ASO, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. V, p. 207 (1902). — 7) J. GRÜSS, Wochenschr. Brauerei, Bd. XVIII, No. 24; Centr. Bakt. (II), Bd. IX, p. 448 (1902); Wochenschr. Brauerei, 1899, No. 40; Bot. Centr., Bd. LXXXV, p. 8 (1901); Ber. bot. Ges., Bd. XX, p. 212 (1902). — 8) K. ASO, Botan. Magaz. Tokyo, Vol. XIV, p. 179, 285 (1900); S. SAWAMURA, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. V, p. 237 (1902). 9) ASO u. EMM. POZZI-ESCOT, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 243. Über Teegärung auch WAGHEL, Chemik.-Ztg., 1903, p. 280.

hange stehen. Nach LÉPINOIS[1]) enthalten Aconitum- und Belladonnawurzel eine auf Guajak, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol wirksame Oxydase. VADAM[2]) konstatierte in Stengel und Blättern von Helleborus eine Oxydase, welche Guajaktinktur allein bläute und auf Resorcin unter CO_2-Abgabe einwirkte; ihre Asche enthielt kein Mangan, jedoch Eisen. Auch in Gummiarten wurden Oxydasen gefunden; BERTRAND[3]) wies Lakkase in Gummi arabicum nach.

Von weitergehendem Interesse ist die Beobachtung von O. LOEW[4]), wonach die Oxydase aus Tabakblättern nicht nur Gerbstoff, sondern auch Nikotinsalze unter Ammoniakbildung zerlegt. Da auch Aspergillus niger imstande ist, Nikotinsäure zu spalten, so wäre die Wirkung der Oxydasen auf Pyridinderivate noch näher zu prüfen.

Nach CARLES[5]) soll der eigentümliche Geruch der Valerianawurzel erst beim Trocknen durch eine Enzymwirkung entstehen. Die vorhandene Oxydase ist manganhaltig, wirkt auf Guajaktinktur, Guajakol und Hydrochinon. Eine Oxydase, die auf die genannten Phenole wirkt, beschrieb endlich auch KHOURI[6]) von den Blättern des Corchorus olitorius. Noch ohne Analogon im Pflanzenreiche ist das von SCHMIEDEBERG[7]) zuerst aufgefundene Enzym, welches Salizylaldehyd zu Salizylsäure oxydiert. ABELOUS und BIARNÈS[8]) nannten es Salizylase. Es ist noch unbestimmt, ob die von POHL[9]) festgestellte enzymatische Oxydation von Formaldehyd zu Ameisensäure von demselben Enzym herrührt. Allgemein kann man von Aldehydasen sprechen. Die Eigenschaften dieser Enzyme hat weiterhin JACOBY[10]) studiert.

Schließlich sei noch erwähnt, daß ASO die Existenz von Zymogenen für die pflanzlichen Oxydasen wahrscheinlich zu machen getrachtet hat.

2. Abschnitt: Die Resorption chemisch gebundenen Sauerstoffes.

§ 21.

Die Anaërobiose.

Der alte biologische Lehrsatz, daß Organismen ohne freien Sauerstoff dauernd nicht am Leben erhalten werden können, wurde 1861 durch die fundamentalen Versuche PASTEURS[11]) in seiner allgemeinen Gültigkeit widerlegt.

1) E. LÉPINOIS, Journ. pharm. chim. (6), Tome IX, p. 49 (1899). Digitalis: BRISSEMORET u. JOANNE, ibid., Tome VIII, p. 481 (1898). — 2) VADAM, Just bot. Jahresber., 1899, Bd. II, p. 63; für Vitis: CH. CORNU, Journ. pharm. chim. (6), Tome X, p. 342 (1899). — 3) Vgl. auch BOURQUELOT, Compt. rend. soc. biol., Tome XLIX, p. 25 (1897); STRUVE, Lieb. Ann., Bd. CLXIII, p. 160. — 4) O. LOEW, U. S. Agricult. Department Washington, 1899; Centr. Bakt. (II), Bd. VII, p. 673 (1901). Auch BEHRENS, ibid., p. 1. — 5) P. CARLES, Journ. pharm. chim. (6), Tome XII, p. 148 (1900). — 6) KHOURI, Just bot. Jahresber., 1900, Bd. II, p. 44. — 7) SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Pathol., Bd. XIV, p. 288, 379; J. E. ABELOUS, Compt. r. soc. biol., Tom. LVI, p. 997 (1904) fand Oxydation von Salizylaldehyd auch durch Kartoffelsaft. — 8) ABELOUS u. BIARNÈS, Archiv. de physiol., 1895, p. 195, 239. Vgl. auch ABELOUS u. ALOY, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 1573 (1903). — 9) J. POHL, Arch. exp. Pathol., Bd. XXXVIII, p. 65. — 10) JACOBY, Virch. Arch., Bd. CLVII, p. 235 (1899); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXX, p. 135 (1900); Bd. XXXIII, p. 128 (1901). — 11) L. PASTEUR, Compt. rend., Tome LII, p. 344, 1260 (1861); Tome LVI, p. 416, 1189 (1863); Bull. soc. chim., 1861, p. 61, 79; Compt. rend., Tome LXXV, p. 784 (1872); Tome LXXX (1875); Étude sur la bière (1876), p. 274 und andere Stellen.

PASTEUR experimentierte mit Glaskolben, welche in ihrem Halse in ein engeres, nach abwärts gebogenes Rohr ausgezogen waren. Die Kolben wurden mit Nährlösung beschickt und sodann die Luft aus dem Kolbeninhalte durch Kochen entfernt, während die Rohrmündung in Quecksilber tauchte. Nach dem Erkalten brachte PASTEUR eine geringe Flüssigkeitsmenge, welche Spaltpilze oder Hefe enthielt, durch den Quecksilberverschluß in den Kolben ein. Nun konnte tagelang eine Vermehrung des Aussaatmaterials beobachtet werden.

Damit war jedenfalls zunächst der Beweis erbracht, daß es Organismen gibt, worunter auch die Hefe zu zählen ist, welche mit minimalen Sauerstoffmengen ihr Leben fristen können. Da aber die sich entwickelnden Mikroben diese minimalen O-Mengen bald aufzehren müssen, so darf angenommen werden, daß der größte Teil ihrer Entwicklung gänzlich ohne Sauerstoff vor sich gegangen ist.

Die experimentellen Erfahrungen PASTEURS wurden in den 70er Jahren durch TRAUBE, FITZ, NENCKI, HÜFNER[1]) für Hefen und Spaltpilze vollkommen bestätigt.

Wir verdanken den klassischen Untersuchungen PASTEURS auch den Nachweis für Hefe (Mucorhefe verhält sich nach FITZ analog), daß die Sauerstoffentziehung nur dann vertragen wird, wenn vergärbarer Zucker zur Verfügung steht: wenn also die nötige Betriebsenergie aus dem Zucker durch Alkoholgärung gewonnen werden kann. Milchzucker, welchen Hefe nicht spalten kann, vermag daher das anaërobe Leben der Bierhefe nicht zu unterhalten.

Trotz anfänglicher Zweifel [HOPE-SEYLER[2])] zeigte der Lauf der Erfahrung, daß nicht wenige Spaltpilze zum Unterschiede von Hefe und vielen Bakterien mit der Eigenschaft sowohl bei Sauerstoffzutritt, als bei Sauerstoffabschluß erxistieren zu können, durch Sauerstoffzutritt in ihrem Wachstum gehemmt werden, und nur unterhalb einer sehr kleinen Grenzkonzentration von Sauerstoff normal zu gedeihen vermögen. Seit LIBORIUS[3]) (1886) unterscheidet man diese Formen als obligat anaërobe von den fakultativ anaëroben Organismen. Die dauernde absolute Anaërobie wurde insbesondere durch BEIJERINCK[4]) in seinen kritischen Versuchen an Granulobacter butylicum gezeigt (1893). Solche Organismen sind daher als an andere Betriebsenergiequellen als Sauerstoff angepaßt anzusehen. Wie erwähnt, hatte PASTEUR die Alkoholgärung als eine derartige Betriebsenergiequelle erkannt. Später lernte man die anaërobe Milchsäuregärung als einen analogen Vorgang kennen. In noch anderen Fällen wird aber der Zucker in eine Reihe von Produkten gespalten, worunter CO_2, Wasserstoff, Methan, Buttersäure sehr gewöhnlich gebildet werden. Der ganze Charakter dieser letzterwähnten Vorgänge ist der von Reduktionsprozessen; mit Ausnahme der Kohlensäure erscheinen nur sauerstofffreie oder sehr sauerstoffarme Verbindungen im Stoffwechsel aus dem Zucker in diesen Fällen gebildet.

---

1) M. TRAUBE, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 876; Bd. X, p. 510 (1877); A. FITZ, ibid., Bd. IX, p. 1352 (1876); A. MAYER, Landw. Jahrb., Bd. IV, p. 982 (1875); G. HÜFNER, Journ. prakt. Chem., Bd. XIII, p. 475 (1876); M. NENCKI, ibid., Bd. XIX, p. 337 (1879); LACHOWICZ u. NENCKI, Pflüg. Arch., Bd. XXXIII, p. 1 (1884); NENCKI, Zur Biologie der Spaltpilze, 1880; Arch. exp. Pathol., Bd. XXI, p. 299 (1886); HARTOG u. SWAN, Report. Brit. Assoc., 1886, p. 706. — 2) HOPPE-SEYLER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VIII, p. 214 (1884). — 3) LIBORIUS, Zeitschr. Hyg., Bd. I, p. 115 (1886). — 4) BEIJERINCK, Kochs Jahresber., 1893, p. 264.

Eine solche Gewinnung chemisch gebundenen Sauerstoffes ist nun bei Anaëroben etwas ungemein Verbreitetes. Es ist nicht nur Zucker, welcher diesen vitalen Reduktionen unterworfen wird. Wohl wachsen viele obligat-anaërobe Bakterien: Rauschbrand-, Tetanusbazillen [SMITH [1]] nicht ohne Zucker, doch können von diesen und anderen Mikroben noch viele organische und anorganische Sauerstoffverbindungen reduziert werden. Dies hat besonders BEIJERINCK in seiner biologischen Bedeutung erkannt. KEDROWSKI [2]) hat in der Verfolgung einschlägiger Ideen sogar wahrscheinlich zu machen gesucht, daß bei Symbiose aërober mit anaëroben Bakterien, die ersteren enzymartige Stoffe erzeugen, welche für die Anaëroben chemisch gebundenen Sauerstoff liefern. Die Bedeutung der sauerstoffreichen und leicht spaltbaren Zuckerarten für die Anaëroben ist allerdings überwiegend groß, wie neuerdings auch CHUDJAKOW [3]) näher ausgeführt hat. Interessanterweise ist bei den Fakultativanaëroben der Nährwert des Zuckers nicht derselbe bei Sauerstoffzutritt wie bei Sauerstoffabschluß. So verarbeitet Bac. subtilis nach CHUDJAKOW Dextrose nur bei aërobem Wachstum besser als Glyzerin; in komprimiertem O_2 wächst er auf Glyzerin sogar besser, in reinem O_2 bei normalen Druck gedeiht er gleich gut auf Glyzerin und Zucker.

Übrigens ist der scharfe Gegensatz zwischen Aëroben und Anaëroben, wie er anfangs in den Arbeiten PASTEURS hervortrat, im Laufe der erweiterten biologischen Erfahrungen überbrückt worden; gemeinsam ist den Anaëroben nur die Fähigkeit, ihren Sauerstoff aus chemischen Verbindungen beziehen zu können, und andere Betriebsenergiequellen ohne Sauerstoffgewinnung wie Alkohol- oder Milchsäuregärung des Zuckers auszunützen. Sonst sind anaërobe und sauerstoffbedürftige Lebewesen als extreme Fälle durch eine lange Stufenleiter von Bindegliedern verkettet, und man kann mit BEIJERINCK [4]) sagen, daß die strengen Anaërobier auf eine minimale Sauerstoffspannung abgestimmt sind, während die gewöhnlichen Aëroben der normalen O_2-Pressung bedürfen. Sehr schöne Illustrationen zu den Differenzen im Optimum der Sauerstoffspannung liefern die Versuche ENGELMANNS [5]), welche die Ansammlung der verschieden O_2-bedürftigen Bakterien in konzentrischen Ringen um O_2 produzierende Algenzellen zeigten, sowie die Versuche BEIJERINCKS [6]) mit „Atmungsfiguren" im hängenden Tropfen. Über die schädlichen Wirkungen des Luftsauerstoffes auf streng anaërobe Formen sind die Resultate von CHUDJAKOW und SCHOLTZ [7]) zu vergleichen. An anderer Stelle wurde dargelegt, wie auch bei höheren Gewächsen die Befähigung zur fakultativen Anaërobie häufiger ist, als noch vor kurzem angenommen worden war. Auch sei schließlich darauf hingewiesen, daß PÜTTER [8]) in Spirostomum ambiguum eine Ciliatenform entdeckt hat, für welche die Sauerstoffspannung in der Atmosphäre schon schädlich wirkt; die Tiere sind augenscheinlich dem geringen Sauerstoffgehalte des Sumpfwassers angepaßt.

Sehr passend kann man die Fähigkeit von Bakterien, chemisch gebundenen Sauerstoff zu assimilieren, dadurch zeigen, daß man den

1) SMITH, Centr. Bakt., Bd. XVIII, p. 1. — 2) W. KEDROWSKI, Zeitschr. Hyg., Bd. XX, p. 358 (1895). — 3) N. CHUDJAKOW, Centr. Bakt. (II), Bd. IV, p. 389 (1898). — 4) BEIJERINCK, Arch. Néerland. (2), Tome II, p. 397 (1899). — 5) ENGELMANN, Bot. Ztg., 1881, p. 441; 1882, p. 338; 1888, p. 696. Abbild. in Med. Akad. Wet. Amsterdam, 1894. — 6) BEIJERINCK, Centr. Bakt., Bd. XIV, p. 837. — 7) SCHOLTZ, Just bot. Jahresber., 1898, Bd. I, p. 60. — 8) A. PÜTTER, Zeitschr. allg. Physiol., Bd. III, p. 363 (1904).

anaërob eingerichteten Kulturen Farbstoff zusetzt, welche wie Indigkarmin, Methylenblau u. a. durch den Übergang in Leukoprodukte ihre Verarmung an Sauerstoff anzeigen, die dann im Umkreise um jede Kolonie der Platten sichtbar wird.

KITASATO und WEYL[1]) haben gezeigt, daß oxydierende Stoffe, wie chromsaure Alkalisalze, Chlorate, Jodate auf Anaërobe schon in Konzentrationen schädlich werden, welche Aërobe noch nicht im mindesten tangieren. Auch darauf wären noch gute Demonstrationsversuche zu gründen.

Auf die Technik der anaëroben Kultur einzugehen, ist hier nicht unsere Aufgabe; sie wird in den Hand- und Lehrbüchern der Bakteriologie ausführlich behandelt und muß von jedem beherrscht werden, welcher sich mit biologisch-chemischen Untersuchungen befassen will. Hingewiesen sei darauf, daß die von EPSTEIN eingeführte Montierung von PETRI-schalen mit einem dichtschließenden Kautschukring, der Rohransätze zur Gasdurchleitung besitzt, ein ebenso einfaches als praktisches Hilfsmittel bei der Anlage anaërober Plattenkulturen ist. Einen sehr guten Apparat zum anaëroben Aufbewahren von Probierröhrchen gab OMELIANSKI[2]) an; auch BURRIS[3]) methodische Winke sind beachtenswert. Daß aber nur hermetisch durch Zuschmelzen verschlossene Glasapparate absolute Sicherheit gegen Eindringen von Luft gewähren, ist eine wohl zu beachtende Tatsache.

§ 22.

Reduktion anorganischer Sauerstoffverbindungen.

Auf diesem Gebiete ist einer der beststudierten Prozesse die Reduktion der Sauerstoffverbindungen des Schwefels durch Mikroben. Sie ist eine echt anaërobische Erscheinung. Die früheren Bearbeiter der Sulfatreduktion durch Bakterien: PLANCHAUD, QUANTIN, ÉTARD und OLIVIER[4]) hatten die Sachlage meist verkannt, und angenommen, daß die Beggiatoen, Oscillarien, selbst Ulothrix Sulfate reduzieren und unter Schwefelablagerung in ihren Zellen Schwefelwasserstoff entwickeln. Es war erst WINOGRADSKY, welcher den Stoffwechsel der Schwefelbakterien klar erkannte. Jene Mikroben, welche H_2S entwickeln, sind durchaus nicht immer Sulfate reduzierende Formen, denn viele aërobe und anaërobe Bakterien bilden SH_2 auf Kosten von Eiweißstoffen. Dahin gehören die von STAGNITTA-BALISTRERI[5]), von KARPLUS[6]) studierten Mikroben und vielleicht auch das Bact. sulfureum von HOLSCHEWNIKOFF[7]). Diese Eigentümlichkeiten hat besonders RUBNER[8]) näher studiert. Die allgemeine Zurückführung biogener Schwefelwasserstoffbildung auf Reduktionswirkungen, wie sie PETRI und MAASSEN[9]) versucht haben, ist nicht anzunehmen.

1) KITASATO u. WEYL, Zeitschr. Hyg., Bd. VIII, p. 41; Bd. IX, p. 17. Vgl. auch HESSE, ibid., Bd. XV. — 2) OMELIANSKI, Centr. Bakt. (II), Bd. VIII, p. 711 (1902). — 3) BURRI, ibid., p. 533. — 4) E. PLANCHAUD, Compt. rend., Tome LXXXIV, p. 235 (1877); M. QUANTIN, Ann. agron., Tome XII, p. 80 (1886); A. ÉTARD u. L. OLIVIER, Compt. rend., Tome XCV, p. 846 (1882). — 5) STAGNITTA-BALISTRERI, Arch. Hyg., Bd. XVI, p. 10 (1893). Auch E. RÖSING, Chem. Centr., 1891, Bd. II, p. 946. — 6) J. P. KARPLUS, Virch. Arch., Bd. CXXXI, p. 210 (1893). — 7) HOLSCHEWNIKOFF, Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 595. — 8) M. RUBNER, Arch. Hyg., Bd. XVI, p. 78 (1893). — 9) PETRI u. MAASSEN, Arbeit. kais. Gesundheitsamt, Bd. VIII, p. 319, 490 (1893). Weitere Literatur: FLÜGGE, Mikroorganismen, Bd. I, p. 170; A. ORLOWSKY, Kochs Jahresber., 1895, p. 295; W. OMELIANSKI, Lafars Handbuch techn. Mykol., Bd. III, p. 214 (1904).

Über die Schwefelwasserstoffbildung am Grunde tiefer Gewässer sind die Ansichten geteilt. ZELINSKI [1]) vertritt die Anschauung, daß der große Reichtum an SH_2 in den Tiefenregionen des Schwarzen Meeres, nicht wie ANDRUSSOW [2]) annahm, aus der Fäulnis organischer Stoffe stammt, sondern von Sulfat reduzierenden Bakterien gebildet wird.

Gründliche Studien über die Reduktion von Sulfaten durch anaërobe Bakterien verdanken wir vor allem BEIJERINCK [3]). Dieser Forscher bewies, daß das von ihm aus Grabenschlamm isolierte Spirillum desulfuricans, welches in Reinkultur erhalten werden kann, kräftig auf Sulfate einwirkt und Schwefelwasserstoff als Stoffwechselprodukt erzeugt. Weitere Untersuchungen stellte SALTET [4]) über die bakterielle Sulfatreduktion in Brackwasser an, und VAN DELDEN [5]) fand eine der Microspira desulfuricans verwandte, doch von ihr verschiedene Art: M. aestuarii im H_2S-reichen Seewasser der holländischen Wadden auf. Auch VAN DELDEN kam zur bestimmten Ansicht, daß diese Mikrospiren mit dem aus Sulfat gewonnenen Sauerstoff andere organische Stoffe ihrer Substrates oxydieren. In einer Flüssigkeit, welche außer Natriumlaktat keine andere organische Nahrung enthält, findet die Umsetzung nach VAN DELDEN wahrscheinlich nach folgendem Schema statt:

$$2\,C_2H_5O_3Na + 3\,MgSO_4 = 3\,MgCO_3 + Na_2CO_3 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O + 3\,H_2S.$$

Aus Thiosulfat soll Schwefelwasserstoff auch durch HOLSCHEWNIKOFFS Bacterium sulfureum gebildet werden, welches möglicherweise den Sulfat reduzierenden Formen beizurechnen ist.

Schon lange ist es bekannt, daß Hefe Sulfate zu reduzieren vermag, und zwar selbst im aëroben Leben; Schwefelwasserstoffbildung wurde ferner bei Zusatz von Schwefelblumen zu Hefekulturen beobachtet [SOSTEGNI und SANNINO [6])]. BEIJERINCK zeigte, daß auch aus Thiosulfat und Natriumsulfit H_2S durch Hefe gebildet wird. Nach den Versuchen von NASTUKOFF [7]) ist übrigens die Reduktionskraft bei verschiedenen Hefen: gemessen an der Reduktion von $MgSO_4$ mit Wismutsubnitrat als Indikator, nicht gleich. Die Hefe vermag sodann jodsaure Salze unter Bildung von Jodiden, ferner Kaliumpermanganat zu Manganoxydulsalz [DAHLEN [8])] zu reduzieren, nicht aber Nitrate, Nitrite, Indigkarmin und Lackmus; LAURENT [9]) gab auch schwache Befähigung zur Nitratreduktion für Hefe an.

An Stelle des gebräuchlichen Nachweises des gebildeten H_2S mittelst Bleiacetat ist empfehlenswert die sehr empfindliche Methylenblauprobe von E. FISCHER [10]). Man versetzt die zu untersuchende Probe mit $^1/_{50}$ Volumen rauchender HCl, setzt einige Körnchen schwefelsaures p-Aminodimethylanilin zu, und, sobald letzteres gelöst ist, noch 1—2 Tropfen verdünntes $FeCl_3$; bei Gegenwart von H_2S entsteht Methylenblau. Das p-Aminodimethylanilin stellt man dar aus käuflichem

---

1) N. ZELINSKI, Kochs Jahresber., 1895, p. 294. — 2) N. ANDRUSSOW, Mém. Acad. sc. Pétersbourg (8), Tome I, No. 2. — 3) M. BEIJERINCK, Centr. Bakt. (II), Bd. I, p. 1 (1895). — 4) R. H. SALTET, Centr. Bakt. (II), Bd. VI, p. 648 (1900). — 5) A. VAN DELDEN, Centr. Bakt. (II), Bd. XI, No. 3 (1903), p. 81, 113. Vgl. auch N. GOSLINGS, Centr. Bakt. (II), Bd. XIII, p. 385 (1904). — 6) L. SOSTEGNI u. A. SANNINO, Chem. Centr., 1890, Bd. II, p. 112; GAY, Chem. Centr., 1892, Bd. I, p. 756 bezog die Sulfatreduktion auf Bakterien; DEBRAYE u. LEGRAIN, Compt. rend. soc. biol., Tome XLII, p. 466. — 7) A. NASTUKOFF, Compt. rend., Tome CXXI, p. 535 (1895); Ann. Inst. Pasteur, 1895, p. 766. — 8) DAHLEN, Just bot. Jahresber., 1875, p. 286. — 9) E. LAURENT, Ann. Inst. Pasteur, Tome IV, p. 722 (1890). — 10) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 2234 (1883).

Helianthin oder Orange III. Der fein zerriebene Farbstoff wird mit 5 Teilen H_2O und 2—4 Teilen Schwefelammon übergossen und 10—15 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit sind 10 g Farbstoff sicher vollständig reduziert. Man extrahiert nun mit Äther, entfernt das Sulfid daraus durch Schütteln mit Bleiweiß und Wasser, versetzt die Ätherlösung vorsichtig mit ätherischer Lösung von H_2SO_4 konz., wobei Überschuß zu vermeiden ist. Hierauf scheidet sich das neutrale Sulfat des p-Aminodimethylanilins aus, welches man aus absolutem Alkohol umkristallisiert.

Über die Bestimmung des Schwefelwasserstoffgehaltes natürlicher Gewässer sind neuere Untersuchungen von WINKLER[1]) vorhanden.

In den höheren Gewächsen, die den Schwefel meist in mineralisierter Form als Sulfat aus dem Boden aufnehmen, muß das Sulfatanion SO_4 bei der Eiweißsynthese zur SH-Gruppe reduziert werden. Über die Modalitäten dieses Prozesses ist bisher nicht das Geringste bekannt und einschlägige Untersuchungen fehlen so gut wie ganz. Ob die Beobachtung von O. LOEW[2]), daß formaldehyd-schwefligsaures Natron durch Platinmohr in alkalischer Lösung in der Wärme Reduktion erfährt, irgend eine biochemische Bedeutung besitzt, muß noch dahingestellt bleiben.

Übrigens ist auch der chemische Mechanismus der Reduktion von Sulfaten durch Bakterien und Hefen noch völlig dunkel. PETRI und MAASSEN dachten daran, daß Wasserstoff in statu nascendi hierbei beteiligt sei; HOPPE-SEYLER[3]) hatte die Sulfatreduktion mit der Methangärung der Cellulose in Zusammenhang bringen wollen. REY PAILHADE[4]) wollte aus Hefe mittelst Alkohol einen Stoff extrahiert haben, welcher Schwefel zu SH_2 zu reduzieren vermag; das „Philothion“, dessen Existenz auch für höhere Pflanzen später angegeben wurde. Doch haben einige andere Forscher: OVERBECK, ABELOUS[5]) keine Anhaltspunkte für die Annahme dieser Substanz gefunden. In den letzten Jahren hat POZZI-ESCOT[6]) die Angaben über das Philothion durch einige experimentelle Erfahrungen vermehrt. Wenn man nach POZZI-ESCOT[7]) Bierhefenextrakt mit Chloroform und Schwefelblumen versetzt, so entwickelt sich bei gewöhnlicher Temperatur eine beträchtliche Menge Schwefelwasserstoff; 3 Minuten langes Kochen vernichtet diese Fähigkeit. „Sehr aktives wässeriges Extrakt“ aus Hefe entwickelte auch aus Natriumbisulfit nach einiger Zeit nachweisbare Quantitäten Schwefelwasserstoff. Aus Kartoffeln haben ABELOUS und ALOY[8]) in letzter Zeit ein durch Alkohol fällbares,

1) L. W. WINKLER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XL, p. 772 (1902). — 2) O. LOEW, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3125 (1890). — 3) HOPPE-SEYLER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. X, p. 432 (1886). — 4) J. DE RAY PAILHADE, Compt. rend., Tome CVI, p. 1683; Tome CVII, p. 43 (1888); Tome CXVIII, p. 1201 (1894); Tome CXXI, p. 1162 (1896); Bull. soc. chim. (3), Tome III, p. 171 (1890); Tome XVII, p. 756 (1896); Compt. rend. soc. biol. (10), Tome V, p. 372 (1898); Bull. soc. chim. (3), Tome XXIII, p. 666 (1900); Tome XXXI, p. 987 (1904). A. HEFFTER, Hofmeisters Beitr., Bd. V, p. 213 (1904) wies jedoch nach, daß selbst Lösungen von kristallisiertem Ovalbumin die SH_2-Bildung aus Schwefel katalysieren. — 5) OVERBECK, Kochs Jahresber., 1891, p. 142; G. COSETTINI, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 789; J. E. ABELOUS u. H. RIBAUT, Compt. rend., Tome CXXXVII, p. 95, 268 (1903); Bull. soc. chim., Tome V, p. 698 (1904). — 6) EMM. POZZI-ESCOT, Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 479; Bull. soc. chim. (3), Tome XXVII, p. 280, 346, 459, 557 (1902); Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 291, 540; Amer. chem. Journ., Vol. XXIX, p. 517 (1903). — 7) POZZI-ESCOT, Compt. rend., Tome CXXXVII, p. 495 (1903); Botan. Centr., Bd. XCVI, p. 587 (1904). Über H_2S-Bildung aus Sulfat durch Weinhefe: R. SCHANDER, Jahresber. angewandt. Botan., Bd. II, p. 85 (1904). — 8) E. ABÉLOUS u. E. GÉRARD, Compt. rend., Tome CXXIX, p. 164 (1899); ABELOUS u. J. ALOY, Compt. rend. soc. biol., Tome LV, p. 1080

durch Kochen zerstörbares reduzierendes Enzym angegeben. Jedenfalls wird man fortan auf die Möglichkeit des Vorkommens reduzierender Enzyme, Reduktasen oder Hydrogenasen ein achtsames Auge lenken müssen. In den bisherigen Mitteilungen von POZZI-ESCOT ist eigentlich nur die Schwefelreduktion als Merkmal der von diesem Autor beschriebenen reduzierenden Enzyme zu betrachten. Die Hemmung der Guajakprobe und anderer Oxydasenreaktionen kann auf verschiedene Art zustande kommen; wie ich gezeigt habe durch Antienzyme und andere Stoffe, und ferner ist bei POZZI-ESCOT die H_2O_2-Zerlegung durch Katalase nicht hinreichend von anderen Wirkungen unterschieden. Auch vom Koji (Aspergillus Oryzae) gab POZZI-ESCOT ein reduzierendes Enzym an. Die auf Schwefel einwirkenden Enzyme sollen speziell als Hydrogenasen bezeichnet werden. Ebenso kritisch ist derzeit noch der Begriff der „oxydierend-reduzierenden Enzyme“ von ABELOUS und ALOY[1]), welche nach Art von Sauerstoffüberträgern O auf oxydable Substanzen übertragen, aber auch gleichzeitig den O durch Reduktion anderer Stoffe gewinnen sollen. BEIJERINCK[2]) stellt die Enzymnatur der reduzierenden Zellsubstanzen gänzlich in Abrede.

Die Reduktion von selenigsauren und tellurigsauren Salzen durch Bakterien unter Abscheidung von kolloidalem Selen und Tellur wurde in neuerer Zeit durch KLETT[3]) und durch SCHEURLEN[4]) studiert. Nach KLETTS Erfahrungen vermögen sehr zahlreiche Bakterien, jedoch mit verschiedener Intensität diese Reduktionen auszuführen. Bei anaërober Kultur von Obligataëroben konnte der fehlende Luftsauerstoff durch diese Reduktionsprozesse niemals ersetzt werden. Mäßige Mengen von Natriumselenit und Natriumtellurit wurden meist anstandslos vertragen. Bei obligat anaëroben Formen wirkte Selenit und noch mehr Tellurit entschieden entwicklungshemmend, niemals befördernd. Die Reduktion geschieht intrazellulär. BEIJERINCK[2]) empfiehlt als noch viel unschädlicher Darreichung von Kaliumtellurat, welche denselben Erfolg hat. Von Interesse wäre zu erfahren, ob Phosphate in irgend einem Falle reduziert werden können, worüber Angaben noch fehlen.

Daß Hefe jodsaure Salze zu jodwasserstoffsauren Salzen reduziert, wurde bereits erwähnt; Chlorate dürften wohl ebenfalls reduzierbar sein. Nach POEHL[5]) vermögen Bakterien Kaliumferricyanid zu Ferrocyanid zu reduzieren, was man durch die Berlinerblauprobe nachweisen kann.

An diese Reduktionserscheinungen schließt sich aber auch die Reduktion der Nitrate an, deren Besprechung bereits in unseren Darlegungen über den Stickstoffhaushalt der Pflanzen (Bd. II, p. 109) ihren Platz gefunden hat. Einige zur Beobachtung gekommene Reduktionswirkungen durch Protoplasma und Gewebesäfte sind in ihrer Natur noch nicht aufgeklärt. Dahin gehört die von PELLET[6]) festgestellte Tatsache, daß der Blättersaft von Rüben bei Abwesenheit von Chlorophyll unter dem Einflusse von Licht Eisensalze leicht zu reduzieren vermag. Wie PELLET selbst hervorhebt, können hierbei organische Säuren, Zucker und viele andere Substanzen beteiligt sein. Auch die zuerst von O. LOEW und Bo-

(1903); Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 1573 (1903); Tome CXXXVII, p. 885 (1903). Vgl. auch VALDIGUIÉ u. LARROCHE, Compt. rend. soc. biol., Tome LIII, p. 421.

1) ABELOUS u. ALOY, Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 382; ABELOUS, ibid., p. 1619 (1904); Compt. r. soc. biol., Tom. LVI, p. 997 (1904). Von tierphysiologischen Arbeiten über reduzierende Wirkungen von Geweben vgl. H. T. RICKETTS Biochem. Centr. Bd. III, Rf. No. 1571 (1905); HERTER, ib., No. 1579. — 2) M. BEIJERINCK, Arch. Néerland. (2), Tome IX, p. 131 (1904). — 3) A. KLETT, Zeitschr. Hyg., Bd. XXXIII, p. 137 (1900). — 4) SCHEURLEN, ibid., p. 135 (1900). — 5) A. POEHL, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 1159 (1886). — 6) H. PELLET, Compt. rend., Tome LXXXVII, p. 562 (1878).

KORNY[1]) beschriebene sehr verbreitete Fähigkeit pflanzlichen Protoplasmas im lebenden Zustande sehr verdünnte Silbernitratlösung unter Abscheidung von (kolloidalem) Silber zu zersetzen, gehört hierher. Die Schlußfolgerungen von größter Tragweite, welche LOEW an diese Erscheinung geknüpft hat, vermag ich jedoch nicht zu teilen. Die Entstehung von Kupfersulfidflecken auf Weinblättern, welche mit Bordeauxbrühe besprengt worden waren, erwähnt MARCHETTI[2]), ohne die näheren Ursachen dieser vieldeutigen Erscheinung näher angeben zu können.

§ 23.

Vitale Reduktion von Kohlenstoffverbindungen.

Am einfachsten lassen sich Reduktionen von organischen Stoffen durch lebende Zellen bei Farbstoffen verfolgen, deren Entfärbnng z. B. in der Umgebung von Bakterienkolonien auf gefärbten Agarplatten uns sehr anschaulich in anaëroben Kulturen Reduktionsprozesse vorzuführen vermag. Die einschlägigen Beobachtungen reichen bis auf HELMHOLTZ[3]) Doktordissertation zurück, worin die Entfärbung von Lackmus durch Fäulnismikroben erwähnt wird. Mit dem Aufblühen der Bakteriologie in den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts kamen zahlreiche Angaben über Farbstoffreduktion durch Bakterien, besonders hinsichtlich Methylenblau und Indigotin: CAHEN, SPINA, ABUNDO, BAGINSKY, RAULIN, SOMMARUGA[4]) hinzu. SMITH[5]), FR. MÜLLER[6]), WOLFF[7]) fanden, daß nicht nur anaërobe Formen Farbstoffe reduzieren, sondern auch aërobe, doch zeichnen sich, wie verschiedene Autoren übereinstimmend angeben, die Anaëroben durch ein besonders starkes Reduktionsvermögen aus. SMITH fand, daß Methylenblau am leichtesten, Lackmus am schwersten reduziert wird; zur Reduktion von Lackmus ist Zugabe einer Zuckerart als Sauerstoffverbindung nötig. Nach WOLFF sind die einzelnen von ihm untersuchten Bakterien nach ihrer Reduktionskraft absteigend geordnet: die Anaëroben, Bacterium coli und typhi, Bacillus anthracis, Vibrio cholerae asiaticae. Wie schon SMITH angab und CATHCART und HAHN[8]) bestätigen, ist die Reduktionswirkung an den Bakterienleib gebunden, und werden nicht, wie FR. MÜLLER behauptete, reduzierende Substanzen aus den Zellen abgeschieden, SMITH beobachtete auch bereits, daß die Reduktionswirkung den Tod der Bakterien eine gewisse Zeit hindurch überdauert. Die interessanten Untersuchungen von CATHCART und HAHN haben nun in der Tat bestätigt, daß die Reduktion von Methylenblau von den sonstigen Lebenserscheinungen trennbar ist. Sie überdauert nur wenig geschwächt den Zusatz von Chloroform oder Toluol und man kann auch nach ALBERT—BUCHNER—RAPP Acetondauerpräparate aus den Bakterien darstellen, welche das Reduktionsvermögen, wenn auch vermindert, doch noch immer zeigen. Es gewinnt demnach die An-

1) O. LOEW u. TH. BOKORNY, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 695 (1882). — 2) G. E. MARCHETTI, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 847. — 3) HELMHOLTZ, Müllers Arch. Physiol., 1843, p. 453; Journ. prakt. Chem., Bd. XXXI, p. 429 (1844). — 4) F. CAHEN, Zeitschr. Hyg., Bd. II, p. 386 (1887); SPINA, Centr. Bakt., Bd. II, p. 71 (1887); G. D'ABUNDO, Just bot. Jahresber., 1887, Bd. I, p. 113; A. BAGINSKI, Arch. f. Physiol., 1887, p. 583; Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 412; RAULIN, Compt. rend., Tome CVII, p. 445 (1888); E. v. SOMMARUGA, Zeitschr. Hyg., Bd. XII, p. 273 (1892). — 5) TH. SMITH, Centr. Bakt. (I), Bd. XIX, p. 181 (1896). — 6) FR. MÜLLER, Centr. Bakt. (I), Bd. XXVI, p. 51 (1899); ibid., p. 801. — 7) A. WOLFF, Centr. Bakt. (I), Bd. XXVII, p. 849 (1900). — 8) E. CATHCART u. HAHN, Arch. Hyg., Bd. XLIV, p. 295 (1902); Centr. Bakt. (II), Bd. IX, p. 250 (1902).

sicht an Wahrscheinlichkeit, daß hierbei reduzierende Enzyme oder Reduktasen im Spiel sind. Erhitzen auf 60° hob bei den meisten Bakterien das Reduktionsvermögen auf. REY PAILHADE[1]) machte sein „Philothion" für die Methylenblaureduktion lebender Gewebe verantwortlich.

Es wäre von großem Interesse, auch bei höheren Pflanzen die gewiß vorhandenen analogen Fähigkeiten zu studieren, was bisher noch nicht in Angriff genommen worden ist.

Der Sauerstoff aus Oxyhämoglobin wird durch Hefe in anaërober Kultur, wie schon SCHÜTZENBERGER[2]) angab, leicht aufgenommen und das Oxyhämoglobin reduziert. Für Bakterien machte LABBÉ[3]) analoge Beobachtungen.

Wenn auch die Bedeutung des Zuckers als Sauerstoffquelle bei den anaëroben Stoffwechselvorgängen eine besonders große ist, so können doch eine ganze Anzahl von Kohlenstoffverbindungen den Anaëroben assimilierbaren Sauerstoff darbieten. Schon PASTEUR[4]) zeigte, daß auch weinsaure und milchsaure Salze zur Unterhaltung des anaëroben Stoffwechsels in einer Reihe von Fällen dienen können. Über Vergärung von milchsaurem Kalk durch Buttersäuregärungserreger berichtete in neuerer Zeit auch KLECKI[5]). Aber nicht nur solche sauerstoffreiche Fettsäuren, und eben solche Alkohole sind zur Versorgung mit chemisch gebundenem Sauerstoff für Anaërobe geeignet. Schon HOPPE-SEYLER[6]) hat die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, daß selbst ameisensaurer Kalk in anaëroben Gärungsprozessen unter Bildung von freiem Wasserstoff gespalten wird. Während in den späteren Arbeiten über Ameisensäureverarbeitung durch Mikroben von PAKES und JOLLYMAN, MAASSEN, LOEW, KATAYAMA[7]) die Bedeutung dieses Prozesses für die Anaërobie keiner näheren Untersuchung unterworfen wurde, hat OMELIANSKI[8]) in einer trefflichen Studie über das von ihm aus Pferdemist rein kultivierte Bact. formicicum den von HOPPE-SEYLER entdeckten Begriff der anaëroben Ameisensäuregärung wissenschaftlich begründet. Dieses B. formicicum ist fakultativ anaërob und vergärt unter streng anaëroben Bedingungen ameisensauren Kalk (unter Darreichung von Pepton als Stickstoffquelle unter Entwicklung von 1 Volumen CO_2 und 2 Volumina Wasserstoff. OMELIANSKI stellte daher als Gleichung dieses Prozesses folgende auf:

$$Ca \cdot (COOH)_2 + H_2O = CaCO_3 + CO_2 + 2\,H_2$$

Da man die Kohlensäure als Oxy-ameisensäure aufzufassen berechtigt ist, handelt es sich um eine Oxydation der Ameisensäure unter Zerlegung von 1 Molekül Wasser. Dieser merkwürdige biologische Vorgang ist eine der einfachsten anaëroben Oxydationen, welche man erwarten könnte. Bei der anaëroben Verarbeitung von Mannit, Dulcit, Glukose, Galaktose, Milchzucker, Arabinose und Maltose bildete das Bact. formicicum, ebenfalls reichlich CO_2 und Wasserstoff, außerdem Milchsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Äthylalkohol. In einem Versuche mit Mannit wurden als Gärungsprodukte erhalten:

---

1) J. DE REY-PAILHADE, Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 1738. — 2) SCHÜTZENBERGER, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 486 (1874). — 3) LABBÉ, Compt. rend. soc. biol., Tome LV, p. 201 (1903). — 4) PASTEUR, Etud. sur la bière (1876), p. 274. — 5) V. v. KLECKI, Centr. Bakt. (II), Bd. II, p. 168 (1896); Reduktion von Hydrochinon durch Bakterien: GIUSTI, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 1516 (1905). — 6) HOPPE-SEYLER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XI, p. 561 (1887). — 7) PAKES u. JOLLYMANN, Proc. chem. Soc., Tome XVII, p. 29; MAASSEN, Arbeit. kais. Gesundheitsamt, Bd. XII, p. 340 (1896); O. LOEW, Centr. Bakt., Bd. XII, p. 462; KATAYAMA, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. V, No. 2. — 8) W. OMELIANSKI, Centr. Bakt. (II), Bd. XI, p. 177 (1903).

1,2 Proz.	Wasserstoff	0,7 Proz.	Ameisensäure
30,4 „	Kohlensäure	3,8 „	Essigsäure
18,5 „	Alkohol	45,4 „	Milchsäure (l-Modifikation)

Nicht in Gärung versetzt wurden: Rohrzucker, Stärke, Dextrin, Inulin, Gummi, Äthylenglykol, Glyzerin, Erythrit.

An anderer Stelle (Bd. I, p. 242) wurde dargelegt, daß Schimmelpilze und Hutpilze infolge ihres Mannitgehaltes im anaëroben Stoffwechsel Wasserstoff, Kohlensäure und Alkohol produzieren. Die Wasserstoffproduktion von Pilzen unter Luftabschluß wurde schon von HUMBOLDT[1]) beobachtet und durch MARCET[2]) näher untersucht. Nach den Untersuchungen von MUNTZ, über die (l. c.) bereits referiert wurde, ist wohl die Annahme begründet, daß es sich um eine wirkliche Alkoholgärung handelt, welche eine vorherige Oxydation des Mannits zu Hexose zur Voraussetzung hat. Es ist noch festzustellen, wie diese Oxydation des Mannits vor sich geht; äußerlich ist der Vorgang der bakteriellen Mannitverarbeitung unter Sauerstoffabschluß sehr ähnlich.

Die anaërobe Verarbeitung des Glyzerins durch Bakterien studierte zuerst HOPPE-SEYLER[3]). Er beobachtete hierbei als Stoffwechselprodukte Kohlensäure, Wasserstoff, Äthylalkohol, Hexylalkohol, Capronsäure. Die von FITZ[4]) untersuchten Buttersäuremikroben verarbeiteten unter Bildung von Buttersäure Glyzerin und Glyzerinsäure, doch weniger gut als Traubenzucker, Rohrzucker, Milchzucker, Mannit, sowie Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Zitronensäure. Quercit, Dulcit, Erythrit waren ungeeignet. Über einen aëroben Buttersäurebildner, den aus Kuhmist gezüchteten Bacillus boocopricus und dessen Verarbeitung von Glyzerin berichtete EMMERLING[5]). Hierbei wurden gebildet Methylalkohol, Essigsäure, Buttersäure, Spuren von Ameisensäure und Bernsteinsäure; das meiste Glyzerin blieb jedoch unverändert.

Daß die Buttersäuremikroben auch Eiweißstoffe anaërob verarbeiten, geht aus den Beobachtungen von KLECKI, LIBORIUS und BEIJERINCK[6]) hervor.

Wie bei allen Stoffwechselprozessen, so wird auch hier allenthalben der Fortgang der Spaltungen von den entstandenen Stoffwechselprodukten merklich beeinflußt. Insbesondere tritt dies hervor bei der steigenden Acidität des Substrates durch Ansammlung der gebildeten Säuren. Man ist daher genötigt, durch Zusatz von feingepulverter Kreide das Wachstum der Kulturen zu unterstützen. Auch die gasförmigen Produkte schädigen; am meisten scheint die CO_2-Ansammlung, am wenigsten der Wasserstoff zu hemmen [P. FRANKLAND[7])]. Übrigens muß im anaëroben Stoffwechsel nicht immer Bildung von gasförmigen Produkten stattfinden, wie aus den Mitteilungen von L. und E. PAMMEL[8]) hervorgeht.

Unter den anaëroben Gärungen des Zuckers, welche, wie NENCKI[9]) zuerst in richtiger Erkennung des Sachverhaltes betonte, auf Entnahme von Sauerstoff aus dem Zucker hinausgehen, ist die Buttersäuregärung, wobei als Hauptprodukte Buttersäure, CO_2 und H_2 entstehen.

1) A. v. HUMBOLDT, vgl. De Candolle-Röpers Pflanzenphysiol., Bd. I, p. 408, 459. — 2) F. MARCET, Ann. chim. phys. (2), Tome XL, p. 318 (1829). — 3) HOPPE-SEYLER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. III, p. 351 (1879). — 4) A. FITZ, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 1188 (1884). — 5) O. EMMERLING, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 2726 (1896). — 6) KLECKI, l. c., LIBORIUS l. c., BEIJERINCK, Bot. Ztg., 1891, p. 745. — 7) P. F. FRANKLAND, Proc. Roy. Soc., Vol. XLV, p. 292. — 8) L. u. E. PAMMEL, Centr. Bakt. (II), Bd. II, p. 633 (1896). — 9) M. NENCKI, Arch. exp. Path., Bd. XXI, p. 299 (1887).

die verbreitetste und wichtigste Bakteriengärung. Etwa gleichzeitig (1843) beschäftigten sich zuerst mit diesen Gärungserscheinungen ERDMANN und MARCHAND[1]) sowie PELOUZE und GÉLIS[2]), welche die Gärung an Zucker durch Infektion mit etwas Käsestoff, sowie bei der Zersetzung von Bohnen unter Wasser konstatierten. Die mikrobische Natur des Prozesses wurde aber 1857 durch PASTEUR[3]) bewiesen, dessen Untersuchungen auch die ersten waren, welche sich mit Leben ohne Sauerstoff befaßten. Nach den späteren Arbeiten von F. COHN[4]) und PASCHUTIN[4]) ist namentlich PRAZMOWSKI[5]) unter denjenigen Forschern zu nennen, welche mit Erfolg zuerst bemüht waren, die näheren Eigenschaften der Buttersäuregärungsmikroben zu eruieren. Sein Clostridium butyricum oder Bacillus amylobacter [VAN TIEGHEM[6])] ist allerdings späterhin als ein Sammelbegriff verschiedener Formen erkannt worden; doch repräsentiert es eine spezielle morphologische und biologische Gruppe, in welche durch das durch WINOGRADSKYS Entdeckung als Nfixierend erkannte Clostr. Pasteurianum gehört.

Die Kenntnisse von den Buttersäuregärungserregern wurden späterhin durch die Arbeiten von GRUBER, HUEPPE, LIBORIUS, BOTKIN, PERDRIX, FLÜGGE, v. KLECKI, KEDROWSKI[7]) u. a. bedeutend erweitert. Nicht alle Buttersäuregärer sind obligate Anaërobier; viele sind nur fakultativ anaërob lebend. Nach BEIJERINCK[8]), dem wir treffliche Untersuchungen über die Erregung der Buttersäuregärung verdanken, erhält man die „Sauerstoffform" seines Granulobacter saccharobutyricum in folgender Weise. In einen Kochkolben bringt man zu destilliertem Wasser 5 Proz. Glukose, 5 Proz. fein gemahlenes Fibrin, kocht bis zur Entfernung der Luft, infiziert während des Kochens mit Gartenerde und stellt sofort nach der Infektion die siedend heiße Flüssigkeit in einen Thermostaten von 35° C. Nach 24 bis 48 Stunden ist die Gärung in vollem Gange, und man neutralisiert von Zeit zu Zeit mit Natronlauge, um reichlich Butyratbildung zu erhalten. Eine andere Granulobacterart: Gr. lactobutyricum vergärt milchsauren Kalk. Wie auch die neuesten Arbeiten von SCHATTENFROH und GRASSBERGER[9]) zeigen, ist aber volle Klarheit über die Morphologie der buttersäurebildenden Bakterien noch nicht gewonnen und SCHATTENFROH und GRASSBERGER, welche von sämtlichen Buttersäuregärern nur 4 Stämme: 1. beweglicher Buttersäurebacillus (Amylobacter), 2. Rauschbrandbacillus und Gasphlegmonebacillus, 3. Bacillus des malignen Ödems, 4. fäulniserregender Buttersäurebacillus (B. putrificus Bienst.) unterscheiden, scheinen in ihren Bestrebungen die bekannten Formen der Buttersäuregärer zu

1) O. L. ERDMANN u. R. F. MARCHAND, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIX, p. 465 (1843). — 2) PELOUZE u. GÉLIS, Compt. rend., Tome XVI, p. 1262 (1843); Ann. chim. phys. (3), Tome X, p. 434 (1844). — 3) L. PASTEUR, Compt. rend., Tome XLV, p. 913 (1857); Tome LII, p. 342; Tome LIII, p. 344. — 4) F. COHN, Beitr. Biolog., Bd. II. p. 172 (1872); PASCHUTIN, Pflüg. Archiv, Bd. VIII, p. 352 (1874). — 5) PRAZMOWSKI, Botan. Zeitung, 1879, p. 409; Entwicklungsgeschichte und Formentwicklung der Bakterien, Leipzig 1880. — 6) VAN TIEGHEM, Compt. rend., Tome LXXXIX, p. 5, 1102 (1879). — 7) GRUBER, Centr. Bakt., Bd. I, p. 367 (1887); HUEPPE, Mitteil. kaiserl. Gesundheitsamt, Bd. II, p. 353 (1884); LIBORIUS, Zeitschr. Hyg., Bd. I, p. 160; BOTKIN, ibid., Bd. XI, p. 421 (1892); PERDRIX, Ann. Inst. Pasteur, Tome V, p. 287 (1891); FLÜGGE, Zeitschr. Hyg., Bd. XVII, p. 289; W. KEDROWSKI, ibid., Bd. XVI, p. 444 (1894); v. KLECKI, Centr. Bakt. (II), Bd. II, p. 169 (1896). Zusammenfassungen bei BAIER, Centr. Bakt. (II), Bd. I, p. 17; O. EMMERLING, Zersetzung stickstofffreier organischer Substanzen durch Bakterien, 1902, p. 100. — 8) BEIJERINCK, Kgl. Akad. Wetensch. Amsterdam, 1893; Centr. Bakt. (II), Bd. II, p. 699 (1896). — 9) A. SCHATTENFROH u. R. GRASSBERGER, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 209 (1899); Arch. f. Hyg., Bd. XXXVII, p. 54 (1900); Bd. XLII, p. 219 (1902); Bd. XLVIII, p. 1 (1903).

reduzieren und zusammenzuziehen, zu weit zu gehen. ERMENGEM[1]) gab den Bacillus botulinus, einen Buttersäuregärungserreger, als Ursache der Fleischvergiftung an.

Man pflegt den Vorgang der Buttersäuregärung durch die Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 = C_4H_8O_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2$$

auszudrücken. Vielleicht findet eine glatte Spaltung in diesem Sinne wirklich statt; doch treten regelmäßig eine ganze Reihe von Nebenprodukten hierbei auf, deren Bedeutung noch sicherzustellen ist. Dies hat z. B. BÉCHAMP[2]) bewogen zu bezweifeln, ob die obige Gärungsgleichung aufrecht zu erhalten ist.

Die entstehende Buttersäure ist n-Buttersäure:

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - COOH;$$

doch ist es nicht ganz ausgeschlossen, ob nicht auch, wenigstens in geringer Menge, Isobuttersäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>CH - COOH$ entstehen kann. Isobutylalkohol ist durch GRIMBERT[3]) tatsächlich als Nebenprodukt der Buttersäuregärung angegeben worden. GRIMBERTs Bac. orthobutylicus verarbeitete Glyzerin, Mannit, Glykose, Rohrzucker, Maltose, Milchzucker, Arabinose, Stärke, Dextrin, Inulin, nicht aber Trehalose, Erythrit und Gummi arabicum, sowie Cellulose. Die entstehenden Produkte waren: Normalbuttersäure, Normalbutylalkohol, etwas Isobutylalkohol, Essigsäure, manchmal etwas Ameisensäure, CO_2, Wasserstoff. BEIJERINCKs Granulobacter saccharobutyricum produzierte Normalbuttersäure, Normalbutylalkohol, CO_2 und Wasserstoff. Der von EMMERLING[4]) untersuchte Bacillus butyricus bildete auf Traubenzuckersubstrat neben Buttersäure Äthylalkohol, keinen Butylalkohol, wahrscheinlich auch Palmitinsäure. PERDRIX' „Bacille amylozyme" bildete in den ersten Tagen außer den in der Gärungsgleichung genannten Produkten Essigsäure, späterhin aber nicht mehr. Auch der Rauschbrandbacillus liefert ähnliche Produkte. Das entwickelte Gas besteht zu 86 Proz. aus CO_2, der Rest ist hauptsächlich Wasserstoff [BOVET[5])].

Eine Zuckerspaltung, welche als Hauptprodukt Buttersäure liefert, ist in der Chemie noch unbekannt und es muß die Natur der Buttersäuregärung als nicht hinreichend aufgeklärt angesehen werden. Es ist nicht einmal sicher, ob man nicht verschiedene Spaltungsprozesse nach dem Merkmale der Buttersäurebildung zusammenfaßt. Die Buttersäuregärung hat ein ziemlich hohes Temperaturoptimum (35—40°). Ihre Bedingungen sind in zusammenfassender Weise bisher kaum genügend behandelt worden. Zu beantworten ist auch noch die Frage, ob man die Erregung der Buttersäuregärung durch Acetondauerpräparate der Bakterien bewerkstelligen kann und inwieweit Enzyme bei dieser Gärung eine Rolle spielen.

Es sei auch noch daran erinnert, daß viele Cellulose verarbeitende Bakterien als Endprodukt Buttersäure erzeugen. Auch hier haben wir es mit Buttersäuregärung zu tun, bei welcher der Zucker nur erst durch Hydrolyse aus der Cellulose zu gewinnen ist. (Vgl. die Darlegungen Bd. I, p. 291.)

---

1) E. VAN ERMENGEM, Zeitschr. Hyg., Bd. XXVI, p. 1 (1897). — 2) BÉCHAMP, Bull. soc. chim. (3), Tome XI, p. 531 (1894). — 3) L. GRIMBERT, Ann. Inst. Pasteur, Tome VII, p. 353 (1893). — 4) O. EMMERLING, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 451 (1897). — 5) BOVET, Annal. Micrograph., Bd. II, No. 7 (1890).

Wie zuerst FITZ[1]), sodann GRIMBERT und BEIJERINCK[2]) gezeigt haben, gibt es auch eine anaërobe Butylalkoholgärung. Der „Bacillus butylicus" von FITZ vergor Glyzerin, Mannit und Rohrzucker und bildete hierbei Buttersäure, Butylalkohol und Milchsäure. Die von B. orthobutylicus GRIMBERTS gebildeten Produkte wurden oben bereits erwähnt. BEIJERINCK erhielt sein anaërobes Granulobacter butylicum von nackter Gerste.

Bezüglich der Frage, wie bei fakultativer Anaërobiose von Bakterien der Zucker den Sauerstoffzutritt zu ersetzen vermag, sei auch noch auf die Untersuchungen von IDE[3]) verwiesen.

Sehr wenig bekannt sind die Umsetzungen im fakultativ anaëroben Leben von höheren Pflanzen, welche auf Sauerstoffentziehung aus chemischen Verbindungen hinausgehen und mit in den Begriff der intramolekularen Atmung gehören. Die hohe Bedeutung des Zuckers und der alkoholischen Gärung für das Fortbestehen des Lebens bei Sauerstoffentziehung kann leicht dazu verführen, die übrigen Prozesse zu übersehen, was seit den Untersuchungen DIAKONOWS[4]) über die Bedeutung des Zuckers als Substrat der intramolekularen Atmung tatsächlich oft geschehen ist. Dem richtigen Sachverhalte ist hingegen Rechnung getragen, in den Darlegungen von KOSTYTSCHEW[5]) und von NABOKICH[6]), die die Verarbeitung von organischen Säuren, Pepton, Glyzerin, Chinasäure unter Sauerstoffabschluß zum Gegenstande der Untersuchung hatten. Doch kennt man die hierbei entstehenden Stoffwechselprodukte noch viel zu wenig, als daß sich sagen ließe, inwieweit Reduktionen der zur Verfügung stehenden Sauerstoffverbindungen eine Rolle spielen. Buttersäurebildung ist nirgends nachzuweisen gewesen. Reichliche Bildung von Oxalsäure wurde unter verschiedenen Verhältnissen konstatiert.

Fünfzigstes Kapitel: **Farbstoffe bei Bakterien und Pilzen. Stickstoffreie Endprodukte des Stoffwechsels nicht näher bekannter Natur.**

§ 1.

Produktion von Pigmenten bei Bakterien.

Die durch Karotin oder Chlorophyll tingierten Bakterien, welche bereits an anderer Stelle erwähnt worden sind (Bd. I, p. 486), sind als Bakterien mit gefärbtem Zellinhalte zu unterscheiden von zahlreichen anderen Formen, welche Pigmente nach außen abscheiden, in ihrem Zellkörper jedoch farblos bleiben. BEIJERINCK[7]) nannte die letztere Gruppe von Pigmentbakterien chromopare Bakterien. Jene Formen,

1) FITZ, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 867 (1882). — 2) BEIJERINCK, Arch. Néerland., Tome XXIX, p. 1 (1896); Kochs Jahresber., 1893, p. 258. — 3) M. IDE, La Cellule, Tome VII, Heft 2 (1893). — 4) DIAKONOW, Ber. bot. Ges., Bd. V, p. 115, 380 (1887). — 5) S. KOSTYTSCHEW, Kochs Jahresber. Gärungsorganism., Bd. XII, p. 73 (1901); Ber. bot. Ges., Bd. XX, p. 327 (1902); Jahrbücher wissenschaftl. Bot., Bd. XL, p. 563 (1904). — 6) A. J. NABOKICH, Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 467 (1903). — 7) M. BEIJERINCK, Bot. Ztg., 1891, p. 726.

bei denen der ausgeschiedene Farbstoff dicht an den Zellen anhaftet, kann man mit BEIJERINCK noch als „parachromopare“ Bakterien zusammenfassen.

Man kennt außerordentlich viele chromopare Bakterienarten, welche gelbe, braune, rote, blaue, violette, oder fast schwarze Pigmente ausscheiden. Manche Bakterienfarbstoffe zeigen eine auffallende Fluoreszenz. Bei keinem einzigen dieser Pigmente ist, trotzdem man sich mit diesen Stoffen viel abgegeben hat, die chemische Natur bisher festgestellt worden. Die reaktionelle Ähnlichkeit mit gleichnuancierten Anilinfarben, über die schon ERDMANN [1]) und SCHRÖTER [2]) berichteten, ist rein äußerlich; ein chemischer Zusammenhang mit Rosanilinderivaten besteht, so weit bekannt, bei keinem Bakterienpigment.

Von den roten Bakterienfarbstoffen, welche, wie die letzte Monographie der roten Bacillen von MARY HEFFERAN [3]) zeigt, bei vielen Arten der Gattung Bacillus, aber auch in vielen anderen Gattungen, z. B. Spirillum (rubrum von ESMARCH) vorkommen, ist das Pigment des Micrococcus prodigiosus, das „Prodigiosin“, seit SCHRÖTER besonders oft studiert worden. Es löst sich in Alkohol mit roter Farbe, auf Alkalizusatz wird die Lösung gelb, mit viel H_2SO_4 färbt sie sich veilchenblau. Seine Reaktionen beschrieb O. HELM [4]), sein Spektrum SCHRÖTER und GRIFFITHS [5]). Der letztgenannte Autor gab ihm die Formel $C_{38}H_{56}NO_5$. SCHOTTELIUS [6]) fand, daß die Pigmentbildung stets mit Produktion von Trimethylamin einhergeht. Die Beobachtung von KUNTZE [7]), daß die Farbstoffproduktion bei Prodigiosus von der Darreichung von Schwefel und Magnesium abhängt, läßt vorläufig spezialisierte Schlußfolgerungen nicht zu. Nach SCHOTTELIUS ist Sauerstoffgegenwart zur Pigmentbildung, wie zum Wachstum von Prodigiosus nicht nötig; doch werden die Kulturen bei 38—39° C farblos und nehmen erst bei Rückbringung in gewöhnliche Temperatur ihre Pigmentproduktion wieder auf.

Der bestgekannte Bakterienfarbstoff ist das Pyocyanin, das fluoreszierende Pigment von Bacillus pyocyaneus, welches WASSERZUG [8]) und ROGER [9]) zuerst studiert haben. GESSARD [10]) extrahierte das Pyocyanin aus den Kulturen mit Chloroform und fand, daß es noch von einem grün fluoreszierenden Farbstoffe begleitet wird. Auch BABES [11]) fand beide Pigmente wieder, welche je nach den Kulturbedingungen in verschiedenen Mengen auftreten; nach GESSARD kann sich noch ein drittes Pigment dazugesellen. Das rotbraune „Pyoxanthin“ von FORDAS entsteht nach BOLAND [12]) wahrscheinlich aus dem Pyocyanin. GESSARD hält das Pyocyanin für eine den Ptomainen nahestehende stickstoffhaltige Base. Die fluoreszierende Substanz ist nach HOFFA [13]) ein Proteinstoff,

1) O. ERDMANN, Journ. prakt. Chem., Bd. CLXVI, p. 385. — 2) J. SCHRÖTER, Cohns Beitr. z. Biol., Bd. I, p. 117 (1872). — 3) M. HEFFERAN, Centr. Bakt., Bd. XI, p. 311 (1903). Über den dem Prodigiosin ähnlichen Farbstoff von Bac. kiliensis: N. PETROW, Bot. Centr., Bd. XC, p. 270 (1902). — 4) O. HELM, Arch. Pharm., 1875, p. 19. — 5) A. B. GRIFFITHS, Compt. rend., Tome CXV, p. 321 (1892). — 6) M. SCHOTTELIUS, Festschrift f. Kölliker, 1887. — 7) W. KUNTZE, Zeitschr. Hyg., Bd. XXXIV, p. 169 (1900). — 8) E. WASSERZUG, Annal. Inst. Pasteur, Tome II, p. 581 (1887). — 9) CHARRIN u. ROGER, Compt. rend. soc. biol., 1887, p. 596. — 10) C. GESSARD, Compt. rend., Tome CX, p. 418 (1890). — 11) A. BABES, Compt. rend. soc. biol. (9), Tome I, p. 438 (1890); ROHRER, Centr. Bakt., Bd. XI, p. 327 (1892); K. THUMM, Arbeit. bakter. Inst. techn. Hochsch. Karlsruhe, Bd. I, p. 291 (1895); CHARRIN u. DE NITTIS, Compt. rend. soc. biol., 1898, p. 721; H. NOEPKE, Dissert. Leipzig, 1897. — 12) G. W. BOLAND, Centr. Bakt. (I), Bd. XXV, p. 897 (1899). — 13) HOFFA, Münch. med. Wochenschr., 1891, No. 14.

welcher nur in ammoniakalischer Lösung fluoresziert. Die Bedingungen zur Bildung der Farbstoffe sind bei Pyocyaneus oft studiert worden, insbesondere die Korrelation beim Wegbleiben gewisser Bestandteile des Nährsubstrates [THUMM[1]), CHRISTOMANOS[2]), JORDAN[3]), KUESTER[4]), SULLIVAN[5])]. Vielleicht ist die Meinung von THUMM berechtigt, daß der Pyocyaneusfarbstoff mit dem Pigmente der nahestehenden fluoreszierenden Bakterien aus der Fluoreszensgruppe identisch ist.

Den durch Bakterien erzeugten Farbstoff der blauen Milch hält SCHOLL[6]) für eine Ammoniak-Fettsäureverbindung, was nicht sehr wahrscheinlich klingt. Der violette Farbstoff des durch MARSH. WARD[7]) untersuchten Wasserbacillus wird durch Alkali grün; Säuren stellen die blaue Farbe wieder her.

Schwarzbraunes Pigment fand BEIJERINCK[8]) bei seinem Bacillus cyaneofuscus; es steht in Beziehungen zu einem in blauen Sphäriten erhältlichen, in seinem Verhalten an Indigotin erinnernden Stoffe dieser Bakterien. Der braune Farbstoff von Bact. brunneum soll nach THORPE[9]) die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_3$ haben; er ist in Alkoholäther löslich. Ein schwarzes Pigment, welches chemisch nicht weiter untersucht ist, fand BIEL[10]) bei einem Kartoffelbacillus. Von Interesse ist der durch CHALMOT und THIRY[11]) studierte Bacillus polychromogenes, dessen Pigment bei der Zucht auf verschiedenen Nährböden ganz verschiedene Nuancen zeigt. Dies ist ein Ausnahmefall, sonst zeigen auch scheinbar recht gleichartige Farbstoffe verschiedener Bakterienarten, wie SCHNEIDERs Untersuchungen[12]) erwiesen, stets reaktionelle und spektroskopische Differenzen.

Wie schon SCHOTTELIUS für die durch höhere Temperaturen entstehende farblose Form des Prodigiosus feststellte, kann sich bei Fortwirkung des äußeren Einflusses durch eine Reihe von Generationen hindurch eine farblose Rasse ausbilden, bei welcher die Pigmentbildung in niederer Temperatur nicht mehr leicht zu erzielen ist. Auch vom Bac. cyanogenes der „blauen Milch“ kennt man eine pigmentlose Rasse [BEHR[13])], ebenso vom Bac. pyocyaneus [CHARRIN und PHISALIX[14])]. Ähnlich wie Temperatureinflüsse können auch Einflüsse des Sauerstoffzutrittes für die Pigmentbildung von Bakterien in Betracht kommen. In manchen Fällen sistiert schon das Überdecken des Kulturmediums durch eine Ölschichte, ohne daß das Wachstum der Bakterien gehemmt zu werden braucht, die Pigmentbildung [LIBORIUS[15])]; nach LIMBECK[16]) stellt Micrococcus ureae wieder bei O-Mangel sein Wachstum ein, bildet aber gleichzeitig ein braunes Pigment, welches unter normalen Verhältnissen nicht produziert wird. Das ESMARCHsche Spirillum rubrum bildet seinen Farbstoff nur im anaëroben Leben. Lichtzutritt wirkt auf die Pigment-

---

1) S. Anm. 11, p. 494. — 2) A. CHRISTOMANOS, Zeitschr. Hyg., Bd. XXXVI, p. 258 (1901). — 3) E. O. JORDAN, Bot. Gaz., Vol. XXVII, p. 19 (1899). — 4) VON KUESTER, Arch. klin. Chir., Bd. LX, p. 621 (1899). — 5) M. SULLIVAN, Centr. Bakt., Bd. X, p. 386 (1903). — 6) H. SCHOLL, Fortschr. Mediz., 1889, p. 801. — 7) MARSHALL WARD, Annals of Botan., Vol. XII, p. 59 (1898). — 8) S. Anm. 7, p. 493. — 9) A. THORPE, Chem. News, Vol. LXXII, p. 82 (1895). — 10) W. BIEL, Centr. Bakt. (II), Bd. II, p. 137 (1896). — 11) G. THIRY, Compt. rend. soc. biol., 1896, p. 885; E. CHALMOT u. THIRY, Botan. Gaz., Vol. XXX, p. 378 (1900); Centr. Bakt. (II), Bd. XI, p. 296 (1903). — 12) P. SCHNEIDER, Centr. Bakt. (I), Bd. XVI, p. 633 (1894). — 13) P. BEHR, Centr. Bakt., Bd. VIII, p. 485 (1890). — 14) CHARRIN u. PHISALIX, Compt. rend., Tome CXIV, p. 1565 (1892). — 15) LIBORIUS, Zeitschr. Hyg., Bd. I, p. 115. — 16) R. v. LIMBECK, Prag. med. Wochenschr., 1887, p. 189.

ausbildung verschieden. Manche Bakterien bilden nach GROTENFELD[1]) ihre Farbstoffe nur im Dunkeln aus, andere, wie der von PROVE[2]) untersuchte Micrococcus ochroleucus, nur am Lichte. In jedem Falle ist aber Pigmentbildung und Pigmentlosigkeit bei farbstofferzeugenden Mikroben Ausdruck einer komplizierten Reizreaktion und darf nicht einfach als Effekt der Zusammensetzung des Nährsubstrates hingestellt werden[3]).

Daß bei zahlreichen Pigmentbakterien der Farbstoff eine bedeutungsvolle Rolle in der Sauerstoffatmung der Mikroben spielt, indem er imstande ist, ähnlich wie das Hämoglobin, lockere Sauerstoffbindungen einzugehen (EWART und PFEFFER), wurde bereits p. 470 in seiner Wichtigkeit gewürdigt.

Anhang: Riechstoffe der Bakterien.

Abgesehen von den zahlreichen, bei vielen anderen Gelegenheiten erwähnten gut charakterisierten stark riechenden flüchtigen Stoffwechselprodukten der Bakterien, wie Schwefelwasserstoff, Indol und Skatol, Trimethylamin, Valerian- und Capronsäure u. a. m., gibt es Stoffe, deren Geruch oft für bestimmte Bakterienkulturen charakteristisch ist und die man nicht näher kennt.

Wahrscheimlich ist auch der Erdgeruch des Humusbodens wesentlich durch bakterielle Stoffwechselprodukte bedingt. Nach BERTHELOT und ANDRÉ[4]) ist der Riechstoff der feuchten Ackererde mit den Wasserdämpfen flüchtig, gibt die Jodoformprobe und zeigt nicht Eigenschaften von Aldehyden. RULLMANN[5]) beschrieb eine „Cladothrix odorifera“, welche auf allen Nährsubstraten kräftigen Erdgeruch hervorruft.

§ 2.

Farbstoffe bei höheren Pilzen.

Außer den Fettfarbstoffen oder Lipochromen (Karotinen), deren Vorkommen bei Pilzen bereits behandelt wurde (Bd. I, p. 179), produzieren höhere Pilze eine große Anzahl anderweitiger Pigmente, über deren chemische Natur und Bedeutung im Stoffwechsel noch sehr wenig bekannt ist. Meist dürfte es sich um Stoffe handeln, welche eine relativ kleine Rolle im Haushalte des Organismus spielen. Ausführliche Zusammenstellungen über das bezüglich der Pilzpigmente bisher Bekannte haben ZOPF[6]) sowie NADSON[7]) geliefert.

Nicht immer ist die Farbstoffproduktion bei Pilzen ein unter allen Verhältnissen sich vollziehender Stoffwechselvorgang. So kann man bei Aspergillus niger unter Bedingungen, welche der Konidienbildung nicht günstig sind, häufig ein auffallendes Hervortreten eines gelben Pigmentes im konidienlosen weißen Myzel beobachten, dessen Natur noch zu unter-

1) GROTENFELD, Fortschr. d. Mediz., 1889, p. 41. — 2) PROVE, Cohns Beitr. Biol., Bd. IV. — 3) Vgl. hierzu E. LUCKHARDT, Farbstoffbildg. bei Spaltpilzen, Dissert. Freiburg, 1901; H. PAPENHAUSEN, Arbeit. bakteriol. Inst. Karlsruhe, Bd. III, Heft 1 (1904). — 4) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXII, p. 598. — 5) RULLMANN, Centr. Bakt. (I), 1895, p. 884; (II), 1896, Bd. II, p. 116. Lafar's Handb. techn. Mykol., Bd. III, p. 211 (1904). Der Mikrobe wird neuerdings der Gattung Actinomyces zugezählt. — 6) W. ZOPF, Schenks Handb. d. Botan., Bd. IV, p. 418 (1890). — 7) G. NADSON, Die Pigmente der Pilze (1891); Bot. Centr., Bd. L, p. 108 (1892).

suchen ist. MILBURN[1]), welcher die Bildung dieses Farbstoffes unter den verschiedensten Ernährungsbedingungen feststellte, meint Beziehungen zu dem schwarzbraunen Conidienpigment annehmen zu dürfen; die hierfür beigebrachten Gründe halte ich nicht für einwandfrei. Wie WEHMER[2]) und VUILLEMIN[3]) berichtet haben, bildet Mucor Rouxii, der Pilz der „chinesischen Hefe" („Amylomyces" von CALMETTE), auf Reis gezüchtet, einen charakteristischen orangegelben Farbstoff aus, der in Tröpfchen im Zellinhalte auftritt und auch kristallisierbar sein soll; dasselbe Pigment erscheint ferner bei Aussaat des Pilzes auf Kartoffelscheiben bei Bakteriengegenwart. Auf Zuckerlösungen bleibt aber das Mycel farblos. Eine große Auswahl interessanter Beobachtungen über die Variation der Farbstoffbildung unter dem Einflusse äußerer Faktoren bieten die Arbeiten von MILBURN[1]) über Hypocrea rufa und von BESSEY[4]) über Fusariumarten.

Der auffallende rote Farbstoff des Monascus purpureus, welcher als „Ang-Khak" in Ostasien zum Färben von Eßwaaren und Getränken verwendet wird, wurde untersucht von PRINSEN GEERLIGS, VORDERMANN und BOORSMA[5]). Das Pigment ist in Chloroform, Alkohol, Äther löslich. Nach BOORSMA kann man eine in Soda lösliche Fraktion: α-Oryzaerubin von einem in Soda unlöslichen β-Oryzaerubin abtrennen. Daß es sich um Anthrachinonderivate handelt, wie PRINSEN GEERLIGS annahm, erscheint mir nicht recht wahrscheinlich.

Der dunkle Conidienfarbstoff des Aspergillus niger, das „Aspergillin", ist nach den Untersuchungen von LINOSSIER[6]) in Ammoniakwasser und anderen Alkalien mit rotbrauner Farbe löslich; diese Lösungen sind leicht oxydabel. Auch Alkohol löst das Pigment. Die Asche des Aspergillins soll eisenhaltig sein. LINOSSIER schreibt diesem Pigment eine Rolle bei der Atmung zu. PHIPSONS[7]) Meinung, daß der Farbstoff der Palmella cruenta mit Aspergillin identisch sei, ist gewiß nicht zutreffend.

Der die Rinde des Mutterkornsklerotiums violettbraun tingierende Farbstoff wurde bereits von VAUQUELIN[8]) untersucht. Das Sklererythrin färbt die Membranen der Rindenhyphen, ist in Alkohol, auch in Alkalien mit rotvioletter Farbe löslich und durch Erdalkalien fällbar [DRAGGENDORFF und PODWYSSOTZKY[9])]. Seine Reaktionen und sein Spektrum wurden durch PALM[10]) und TICHOMIROW[11]) näher studiert. Ein Derivat des Sklererythrins soll DRAGGENDORFFS „Sklerojodin" sein, welches gemeinsam mit dem Hauptpigment gefunden wird und in KOH oder H_2SO_4 mit jodähnlicher Farbe löslich ist.

Die bei Pilzen weit verbreiteten anderen violetten Farbstoffe dürften sich den erwähnten wohl anreihen. Auch die braunen bis schwarzen Färbungen vieler Askomyceten und Pilzsporen stehen damit vielleicht in Beziehungen; doch fehlen einschlägige Untersuchungen. In früherer Zeit setzte man sie in Verbindung mit Huminstoffen [BRACONNOT, LU-

1) TH. MILBURN, Centr. Bakt. (II), Bd. XIII, p. 269 (1904). — 2) C. WEHMER, Centr. Bakt. (II), Bd. VI, p. 362 (1900). — 3) VUILLEMIN, Centr. Bakt. (II), Bd. VIII, p. 411 (1902); Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 366 (1902). — 4) E. A. BESSEY, Flora, Bd. XCIII, p. 301 (1904). — 5) H. C. PRINSEN GEERLIGS, Chemik.-Ztg., Bd. XIX, p. 1311 (1895); BOORSMA, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 1130; WEHMER, Centr. Bakt. (II), Bd. III, p. 105 (1897). — 6) G. LINOSSIER, Compt. rend., Tome CXII, p. 489, 807 (1891). — 7) PHIPSON, Compt. rend., Tome CXII, p. 666 (1891). — 8) VAUQUELIN, Ann. de chim. phys. (2), Tome III, p. 337 (1816). — 9) DRAGGENDORFF u. PODWYSSOTZKY, Arch. exp. Path., Bd. VI, p. 163 (1876). — 10) R. PALM, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXII, p. 319 (1883). — 11) TICHOMIROW, Pharm. Zeitschr. f. Rußl., 1885, p. 241.

CAS [1])]. Den „schwarzen" Apothecienfarbstoff einer Reihe von Flechten hat BACHMANN [2]) untersucht; es handelt sich hier um blaue oder braune Pigmente.

Rote Pilzfarbstoffe kennt man in großer Zahl. Eine Reihe von ihnen, wie A. WEISS [3]) für Russula-Pigmente zeigte, besitzen in alkoholischer Lösung schöne Fluoreszenz, desgleichen das von REINKE [4]) aus Penicilliopsis clavariiformis dargestellte kristallisierbare Mykoporphyrin, sowie das von PHIPSON [5]) von Agaricus ruber angegebene Ruberin. Mykoporphyrin fluoresziert schön orangefarben, das Ruberin blau. Diese Stoffe sind weiter chemisch nicht erforscht. Ebensowenig auch das rote Pigment des Fliegenpilzes, mit welchem sich SCHRÖTER, WEISS und GRIFFITHS [6]) näher befaßten. GRIFFITHS gab dem Amanitin die Formel $C_{19}H_{18}O_6$; es ist unlöslich in Wasser, löslich (mit grüner Fluoreszenz) in Alkohol. Säure oder Alkalien rufen in den Lösungen keine Farbenänderung hervor. Nach GRIFFITHS wird das Amanitin von einem ätherlöslichen grünen Farbstoffe $C_{29}H_{20}O_{10}$ begleitet.

Das Pigment des Hymeniums von Boletus luridus: Luridussäure wurde durch BOEHM [7]) isoliert, ebenso die Pantherinussäure, welche die Färbung des Hutes von Amanita pantherina bedingt. Die Luridussäure wurde aus dem Alkoholextrakte des Pilzes mittelst Bleifällung erhalten; sie bildet rote in Wasser lösliche Kristalle, ihre Lösung färbt die Haut gelb und gibt mit Jod eine blaue Reaktion. Bei ihrer Zersetzung entsteht Bernsteinsäure. Beide Säuren sind sonst einander ähnlich und dürften Phenolcharakter besitzen. Da die schwach alkalische Lösung der Luridussäure sich an der Luft blau färbt, so ist die Möglichkeit eines Zusammenhanges mit der Selbstbläuung des Pilzes an der Luft nicht ausgeschlossen. Zu untersuchen sind daher auch die Beziehungen der Luridussäure zu dem von BERTRAND [8]) beschriebenen Boletol aus Bol. cyanescens Bull., luridus Sch., satanas Lenz, welches ebenfalls von seinem Entdecker durch Bleifällung des Alkoholextraktes aus den Pilzen dargestellt wurde und rote Kristalle bildet.

Eine Reihe von Pilzfarbstoffen seien nur in folgenden kurzen Angaben angeführt, da sie weiter nicht genauer untersucht worden sind.

Karminroter Lactariusfarbstoff, der mit Alkali violett wird [TAYLOR [9])]. Violetter Farbstoff in Lactar. deliciosus: BACHMANN [10]). Ein der Polyporsäure ähnlicher Farbstoff in Lactar. turpis [HARLAY [11])] gibt mit Ammoniak Violettfärbung. Thelephorsäure, der rote Farbstoff der Thelephoreen [ZOPF [12])], kristallisiert, ist in Alkohol löslich. Russularot (SCHRÖTER, WEISS, BACHMANN l. c.) ist in den Hyphenmembranen abgelagert, löst sich in Wasser und verdünntem Alkohol mit roter Farbe und blauer Fluoreszenz; Alkali färbt die Lösungen gelb. Hiervon ist nach BACHMANN der rote Farbstoff der Gomphidier verschieden. Bulgariin und

1) H. BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2), Tome LXIX, p. 434 (1838); H. LUCAS, Lieb. Ann., Bd. XXXVII, p. 90 (1841). — 2) E. BACHMANN, Zeitschr. wissensch. Mikrosk., Bd. III, p. 216 (1886). — 3) A. WEISS, Wien. Akad. Sitz.-Ber., Bd. XCI (I), p. 446 (1885). — 4) J. REINKE, Ann. jard. bot. Buitenzorg, Tome VI, p. 74 (1886). — 5) PHIPSON, Chem. News, Vol. LVI, p. 199 (1882). — 6) SCHRÖTER, WEISS, l. c., GRIFFITHS, Compt. rend., Tome CXXII, p. 1342 (1896); Tome CXXX, p. 42 (1900). — 7) R. BOEHM, Arch. exp. Pathol., Bd. XIX, p. 60 (1885). — 8) G. BERTRAND, Compt. rend., Tome CXXXIII, p. 1233 (1901); Tome CXXXIV, p. 124 (1902). — 9) TH. TAYLOR, Just bot. Jahresber., 1889, Bd. I, p. 53. — 10) BACHMANN, zit. bei ZOPF, Die Pilze, l. c., p. 430. — 11) V. HARLAY, Bull. soc. mycol., 1896, p. 156. — 12) W. ZOPF, Bot. Ztg., 1889, p. 69.

Bulgarcoerulein: nach ZOPF[1]) der rote und blaue Bulgariafarbstoff. Bulgarerythrin ist ein wasserlösliches rotes Pigment. Für eine Reihe von Pilzfarbstoffen wurde Abstammung vom Anthracen und Anthrachinon vermutet. So von BACHMANN[2]) für den an den zinnoberroten Ringen des Hutstieles von Agaric. armillatus auskristallisierenden Farbstoff: derselbe ist in Alkohol und Äther unlöslich und löst sich in Alkalien mit rotvioletter Farbe. Den ähnlich bei Paxillus atrotomentosus Btsch. vorkommenden Farbstoff erklärte THÖRNER[3]) für ein Dioxychinon der Zusammensetzung $C_{11}H_8O_4$; seine dunkelbraunen Kristalle lösen sich in Alkohol mit weinroter Farbe; etwas NH_3 bewirkt violetten Farbenumschlag. BACHMANN erklärte auch den roten Farbstoff der Paraphysen von Cladonia coccifera für ein Anthrachinonderivat, desgleichen FRITSCH[4]) das braune Pigment von Polysaccum pisocarpium. Rhizopogonsäure, der rote kristallisierende Farbstoff von Rh. rubescens entspricht nach OUDEMANS[5]) der Formel $C_{14}H_{18}O_2$, ist in Alkohol löslich und färbt sich mit Alkalien violett. Über „Pezizarot" oder Xylerythrinsäure vergl. BACHMANN l. c. Xanthotrametin nach ZOPF[6]) der rote kristallisierende Farbstoff von Trametes cinnabarina. Alkalien färben seine alkoholische Lösung gelb.

Der ockergelbe bis braune Farbstoff von Eichen bewohnenden Polyporusarten ist die Polyporussäure von STAHLSCHMIDT[7]). Ihre Quantität soll in alten Fruchtkörpern angeblich bis 40 % der Trockensubstanz des Pilzes betragen. Die aus kochendem Alkohol erhaltenen Kristalle entsprachen der Formel $C_9H_7O_2$. Die Salze der Säure sind gut charakterisiert, die Alkalisalze lösen sich mit violettroter Farbe. Mit Zinkstaub reduziert gibt die Polyporussäure Benzol, bei Behandlung mit KOH Benzaldehydgeruch.

Polyporus hispidus führt nach ZOPF[8]) einen harzartigen gummiguttigelben Farbstoff, welcher sich in Alkali mit rotgelber Farbe löst und eine olivengrüne Eisenreaktion zeigt. Er ist ein Membranfarbstoff. In der Kalischmelze entstand aus ihm Phloroglucin. Inolomsäure ist nach ZOPF[9]) der rotgelbe kristallisierende Farbstoff von Cortinarius Bulliardii (Pers.). Die methylalkoholische gelb fluoreszierende Lösung gibt eine olivenbraune Eisenreaktion. Die von BACHMANN (l. c.) untersuchten gelben Pigmente aus den Zellmembranen im Hute von Hygrophorusarten, Boletus scaber, im Fruchtkörper von Peziza echinospora kennt man nicht genauer.

Schon von DÖBEREINER[10]) und späterhin vielfach untersucht ist der bekannte grüne Farbstoff, welchen Chlorosplenium aeruginosum in faulem Holze erzeugt. ROMMIERS[11]) Xylindein erhielt LIEBERMANN[12]) kristallisiert; es löst sich mit blaugrüner Farbe in Wasser und Alkalien, und wird in der alkalischen Lösung durch Zucker reduziert. Das Spektrum des

1) W. ZOPF, Beitr. z. Physiol. u. Morphol. nied. Org., Heft 2 (1892), p. 17. — 2) E. BACHMANN, Ber. bot. Ges., Bd. IV, p. 69 (1886). Spektroskop. Untersuch. v. Pilzfarbstoffen, Prog. d. Gymnas. Plauen, 1886. — 3) W. THÖRNER, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 533 (1878); Bd. XII, p. 1630 (1879). — 4) R. FRITSCH, Arch. Pharm., 1889, p. 193. — 5) A. C. OUDEMANS jun., Rec. trav. chim. Pays-Bas, Tome II, p. 155 (1883); Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 2768 (1883). — 6) ZOPF, Bot. Ztg., 1889, p. 85. — 7) C. STAHLSCHMIDT, Lieb. Ann., Bd. CLXXXVII, p. 177 (1877); Bd. CXCV, p. 365 (1879). — 8) ZOPF, Bot. Ztg., 1889, p. 54. — 9) ZOPF, Die Pilze, l. c., p. 420. — 10) DÖBEREINER, Schweigg. Journ., Bd. IX, p. 160 (1813). — 11) ROMMIER, Compt. rend., Tome LXVI, p. 108. — 12) C. LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 1102 (1874).

Farbstoffes ist vom Chlorophyllspektrum verschieden [PRILLIEUX[1])]. FORDOS[2]) isolierte aus grünfaulem Holze seine in Chloroform lösliche, in Wasser unlösliche Xylochlorinsäure. GÜMBELS „Isoxylinsäure"[3]) und BLEYS Xylochlorsäure[4]) sind Synonyme für das Rohpräparat. Holzbewohnende Pilze färben ihr Substrat mitunter auch blau. Einen solchen Fall beobachtete RIDEAL[5]) an Abies balsamea und H. v. SCHRENK[6]) fand Blaufärbung des Holzes von Pinus ponderosa durch Dendroctonus ponderosae.

Einen spangrünen kristallisierenden Farbstoff enthält die Helvellacee Leotia lubrica Pers. [ZOPF[7])]. Über blaue und olivgrüne Flechtenfarbstoffe hat BACHMANN[8]) berichtet.

Anhang: **Wenig bekannte pilzliche Stoffwechselprodukte.**

Hier seien einige nicht näher bekannte Giftstoffe, Säuren, Harze, Riechstoffe kurz angeführt, welche anderweitig nicht eingereiht werden konnten.

Die Helvellasäure von BOEHM und KÜLZ[9]), aus Helv. esculenta isoliert, soll die Giftigkeit frischer Morcheln bedingen. Eine zweibasische Säure der Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O_7$; wird schon durch kochendes Wasser leicht zersetzt.

Die Agaricinsäure von FLEURY[10]) aus Pyloporus officinalis dargestellt, soll 14—16 Proz. der Trockensubstanz dieses Pilzes bilden; eine zweibasische kristallisierbare Säure von der Formel $C_{16}H_{30}O_5 + 1^1/_2 H_2O$ [JAHNS, SIEDLER und WINZHEIMER[10])], welche bei der Oxydation mit rauchender HNO_3 Bernsteinsäure und Buttersäure liefert. Sie löst sich in kochendem Wasser; beim Erkalten scheiden sich gallertartige Massen aus, während die darüberstehende Flüssigkeit blau fluoresziert. ADRIAN und TRILLAT[11]) gaben aus dem Lärchenschwamm noch eine zweite kristallisierbare Substanz von der Zusammensetzung $C_{39}H_{60}O_6$ an, welche keinen sauren Charakter besitzt („Pseudoagaricinsäure"). SCHMIEDER[12]) teilt der Agaricinsäure die Konstitution $C_{14}H_{27}(OH)<^{COOH}_{COOH} + 1^1/_2 H_2O$ zu. JAHNS hat aus dem Polyporus officinalis noch ein kristallinisches „γ-Harz": $C_{14}H_{20}O_2$, unlöslich in Kalilauge, ein „δ-Harz" $C_{12}H_{22}O_4$ von Säurecharakter, ferner ein rotes Harz abgetrennt. Letzteres soll 30 Proz. der Pilzsubstanz ausmachen und ließ sich in ein helleres Harz $C_{17}H_{28}O_3$ und ein dunkleres Harz $C_{15}H_{24}O_4$ scheiden. Die Harze des Lärchenschwammes wurden übrigens schon von BOUILLON-LAGRANGE[13]) und anderen älteren Chemikern untersucht.

Die sonst bei Pilzen als „Harzsäuren" angegebenen Stoffe finden sich in den Zusammenstellungen ZOPFS erwähnt.

---

1) PRILLIEUX, Bull. soc. bot., Tome XXIV, p. 167 (1877). — 2) FORDOS (1863). — 3) GÜMBEL, Flora 1858. — 4) BLEY, Arch. Pharm., 1858. Über die Grünfäule auch ZUKAL, Österr. bot. Zeitschr., Bd. XXXVII, p. 41 (1887). — 5) RIDEAL, Chem. News, Vol. LIII, p. 277 (1886). — 6) H. v. SCHRENK, U. S. Department of Agricult. Bull., No. 36 (1903). — 7) ZOPF, Die Pilze, l. c., p. 429. — 8) E. BACHMANN, Zeitschr. wiss. Mikrosk., Bd. III, p. 216. — 9) R. BOEHM u. KÜLZ, Arch. exp. Pathol., Bd. XIX, p. 403 (1885). — 10) E. JAHNS, Arch. Pharm., Bd. CCXXI, p. 260 (1883); P. SIEDLER u. WINZHEIMER, Ber. pharm. Ges., Bd. XII, p. 64 (1902). — 11) ADRIAN u. TRILLAT, Compt. rend., Tome CXXXII, p. 151 (1901); Just bot. Jahresber., 1901, Bd. II, p. 2. — 12) J. SCHMIEDER, Arch. Pharm., Bd. CCXXIV, p. 641 (1886). — 13) BOUILLON-LAGRANGE, Ann. de chim., Tome LI, p. 75 (1804). Ältere Literatur bei TSCHIRCH, Die Harze (1900), p. 124.

Der moschusartige Riechstoff von Nectria moschata, zu welchem Pilz nach GLÜCK[1]) das „Selenosporium aquaeductum" und Fusarium oder Fusisporum moschatum der früheren Autoren zu zählen ist, soll nach KITASATO[2]) in Alkohol löslich sein. Genaueres ist über die Substanz nicht bekannt.

§ 3.
Flechtenfarbstoffe und Flechtensäuren.

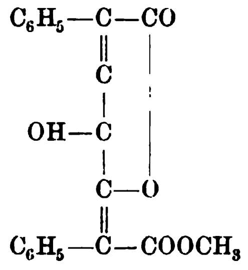
Im Flechtenthallus kommt eine große Zahl merkwürdiger aromatischer Stoffe vor, von denen die meisten Säurecharakter oder Farbstoffcharakter besitzen. Viele dieser Substanzen sind aus dem Pflanzenreiche sonst nicht bekannt. Sie kristallisieren zum großen Teile gut und auch ihre Konstitution wurde in einer Reihe von Fällen festgestellt. Um ihr Studium haben sich besonders HESSE, PATERNÒ und ZOPF in zahlreichen Arbeiten große Verdienste erworben. Die biochemische Bedeutung der Flechtensäuren und Flechtenfarbstoffe ist jedoch noch gänzlich unklar geblieben. Da die Flechtenpilze für sich ähnliche Substanzen nicht erzeugen, muß man annehmen, daß die reichliche Kohlenstoffversorgung durch die CO_2-Assimilation der Flechtenalgen irgendwie zur Produktion dieser meist sehr kohlenstoffreichen Verbindungen führt. Aus welchen Stoffen sie im Flechtenorganismus hervorgehen, läßt sich aber noch nicht angeben. Die Flechtensäuren werden oft als Körnchen an der Außenfläche der Hyphenmembranen abgelagert, besonders an den fortwachsenden Rändern des Thallus [SCHWARZ[3])], oder sie imbibieren die Membranen der Hyphen selbst, oder mögen in weiteren Fällen zu den Stoffen des Zellinhaltes gehören. Ihre Menge stellt oft einen beträchtlichen Anteil der Flechtentrockensubstanz dar. Man hat versucht, diese Stoffe als Schutzmittel gegen Tierfraß zu deuten, worüber die Ausführungen von ZOPF[4]) und von STAHL[5]) zu vergleichen sind. In systematischer Hinsicht wurde ihre Verwertung als Merkmal zur Charakterisierung von Arten und Formen versucht, was ZOPF[6]) in manchen Fällen gelang; doch sind gewisse Stoffe in ihrem Vorkommen inkonstant, oder treten isoliert in bestimmten Varietäten auf.

Die ältere Literatur über die Flechtensäuren findet sich zusammengestellt bei HUSEMANN und HILGER[7]), sowie bei ZOPF[8]); das bis zum Jahre 1898 Bekannte findet sich in einer von HESSE[9]) gegebenen Übersicht. Im nachstehenden seien die Haupttatsachen bezüglich der einzelnen Substanzen in aller Kürze angeführt.

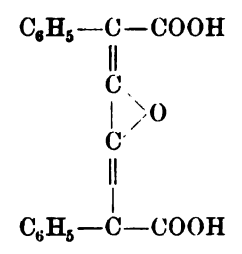
1. Vulpinsäure, der gelbe Farbstoff der Evernia vulpina, schon 1831 entdeckt durch BEBERT[10]), ist auch in einzelnen Formen der Xantoria parietina nachgewiesen [STEIN[11])]. Ausbeute aus Evernia 1,5—4 Proz. Sie ist in Chloroform und CS_2 leicht löslich, bildet aus Alkohol schwefelgelbe Kristalle der Formel $C_{19}H_{14}O_5$ [MÖLLER und STRECKER[12])].

1) H. GLÜCK, Englers bot. Jahrb., Bd. XXXI, p. 495 (1902). — 2) KITASATO, Centr. Bakt., Bd. V (1889); Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 524. — 3) F. SCHWARZ, Cohns Beitr. z. Biol., Bd. III, p. 249 (1880). — 4) ZOPF, Biol. Centr., Bd. XIV, p. 593 (1896). — 5) E. STAHL, Festschr. f. E. Haeckel (1904). — 6) ZOPF, Beihefte bot. Centr., Bd. XIV, p. 95 (1903). — 7) HUSEMANN u. HILGER, Pflanzenstoffe. — 8) ZOPF, Die Pilze, 1890. — 9) O. HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVIII, p. 465 (1898). — 10) BEBERT, Journ. pharm., Vol. XVII, p. 696 (1831) „Vulpulin". — 11) STEIN, Zeitschr. f. Chem., Bd. VII, p. 97; Bd. VIII, p. 47. — 12) MÖLLER u. STRECKER, Lieb. Ann., Bd. CXIII, p. 56 (1860).

Mit Alkali gekocht, liefert sie Kohlensäure, Methylalkohol und die Säure $C_{16}H_{16}O_3$, welche SPIEGEL [1]) als Dibenzylglykolsäure (Oxatolylsäure) bestimmte. Entsprechend der Konstitution der Oxatolylsäure, liefert die weitere Einwirkung von Barytwasser auf Vulpinsäure Oxalsäure und α-Toluylsäure neben Methylalkohol. SPIEGEL teilt auf grund dieser Verhältnisse der Vulpinsäure die Konstitution einer Laktonkarbonsäure:



zu. Doch ist nach VOLHARD [2]), dem wir eine elegante Synthese der Vulpinsäure verdanken, für die Stammsäure der Vulpinsäure, die Pulvinsäure, deren Methylester die Vulpinsäure ist, auch die Formel einer ungesättigten Glyciddikarbonsäure:



möglich. Vulpinsäure ist ein Protoplasmagift [KOBERT [3])]. Das „Chrysopikrin" aus Xanthoria = nach STEIN Vulpinsäure. ZOPF [4]) fand Vulpinsäure auch in Calycium chlorinum (2,5—8,25 Proz.), C. Stenhammeri und in der leprösen Form von Cyphelium chrysocephalum Ach. Etwas Vulpinsäure enthält nach HESSE [5]) auch Parmelia perlata von amerikanischen Chinarinden. 2. Callopisminsäure ist Äthylpulvinsäure: wurde durch ZOPF [6]) neben Vulpinsäure in Gasparrinia (Physcia) medians und Callopisma vitellinum Ehrh. und Candelaria concolor (Dicks.) im Benzolextrakte in geringer Menge gefunden; auch in Gyalolechia aurella Hffm. 3. Propylpulvinsäure findet sich nach ZOPF [6]) vielleicht im Thallus von Lecanora epanora. 4. Calycin, ein von HESSE [7]) in Calycium chrysocephalum entdeckter, später durch HESSE [8]) und ZOPF [6]) in vielen der obenerwähnten und anderen Flechten aufgefundener Stoff ist ein Säureanhydrid der Zusammensetzung $C_{18}H_{12}O_5$; mit Alkali gekocht, gibt es zunächst die zugehörige Calycinsäure, sodann zerfällt es in Oxalsäure und α-Toluylsäure. Es ist isomer mit Pulvinsäure und

1) A. SPIEGEL, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 1629 (1880); ibid., p. 2219; Bd. CIV, p. 873, 1686; Bd. XV, p. 1546 (1882); Lieb. Ann., Bd. CCXIX, p. 1 (1883). — 2) VOLHARD, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXII, p. 1 (1894). — 3) KOBERT, Sitz.-Ber. Dorpater Naturforsch.-Ges., 1892, p. 157. — 4) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 120 (1895). — 5) O. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 173 (1895). — 6) ZOPF, Lieb. Ann., CCLXXXIV, p. 107 (1894); Bd. CCXCVII, p. 271 (1897). — 7) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 1816 (1880). — 8) HESSE, Journ. prakt. Chem., 1900, p. 321. Über Calycinvorkommen noch ZOPF, Beitr. z. Morph. u. Phys. nied. Org., Bd. I, p. 41 (1892); BACHMANN, Flora 1887, p. 291.

steht mit dieser gewiß in Beziehungen. Calycin in Chloroform gelöst gibt mit KOH Rotfärbung [ZOPF[1])]. 5. Rhizocarpsäure in 1-proz. Ausbeute in zitronengelben Kristallen aus Rhizocarpon geographicum durch ZOPF[2]) erhalten, aber auch in einigen anderen Flechten nachgewiesen, entspricht nach ZOPF der Formel $C_{13}H_{10}O_3$, nach HESSE $C_{28}H_{22}O_7$; sie gibt mit Baryt gekocht Äthylpulvinsäure, deren Resorcylverbindung sie sein soll. Ein Begleitstoff ist nach HESSE[3]) die Rhizocarpinsäure, ein partielles Verseifungsprodukt der Rhizocarpsäure $C_{38}H_{26}O_9$. HESSE hält die Rhizocarpsäure für Äthyldipulvinsäure. 6. Dipulvinsäure $C_{36}H_{22}O_9$ wies HESSE[4]) in Candellaria concolor nach. Zwei weitere gelbe Flechtenfarbstoffe scheinen ebenfalls in den Kreis der Derivate der Dibenzylglykolsäure zu gehören. 7. Pinastrinsäure $C_{19}H_{14}O_6$, welche nach HESSE[5]) der Monomethylester der Oxypulvinsäure $C_{18}H_{12}O_6$ ist:

$$
\begin{array}{c}
C_6H_5-C-COOH \\
\| \\
C \\
O\langle \;|\; \rangle O \\
C \\
\| \\
C_6H_5-C-COOCH_3
\end{array}
$$

und mit Baryt behandelt Oxypulvinsäure liefert. Nach KOBERT[6]) ein Giftstoff. Beobachtet in Evernia pinastri und juniperina; ist identisch mit HESSES Chrysocetrarsäure. 8. Cetrapinsäure $C_{17}H_{19}O_5 \cdot OCH_3$ begleitet die Pinastrinsäure in Ev. pinastri [HESSE[7])]. 9. Coniocybsäure ist nach ZOPF[2]) ein der Coniocybe furfuracea eigentümliches Pigment.

10. Usninsäure, 1844 gleichzeitig durch ROCHLEDER und HELDT[8]), und durch KNOP[9]) entdeckt, ist einer der verbreitetsten Flechtenstoffe; sie kommt vor in vielen Arten von Usnea, Cladonia, in Psoroma crassum Ach., Rhizocarpon, Haemotomma ventosum, Biatora lucida Ach., Ramalina calycaris, Evernia prunastri, Imbricaria saxatilis. Aus Usnea barbata erhielt SALKOWSKI[10]) 2—3 Proz. Ausbeute. PATERNÒ[11]) gewann Usninsäure aus Zeora sordida, Lecanora atra und Cladonia rangiformis Hoffm. ZOPF[12]) gab die Säure auch von Ramalina farinacea (L.), polymorpha (Ach.), sowie von Parmelia conspersa Ach. und Placodium gypsaceum (Sm.) und chrysoleucum (Sm.) an. Die Usninsäure, hellgelbe Kriställchen der Zusammensetzung $C_{18}H_{16}O_7$, unlöslich in Wasser, leicht

1) ZOPF, Zeitschr. wiss. Mikrosk., Bd. XI, p. 495 (1895). — 2) ZOPF, Beiträge, Bd. V, p. 45 (1895); Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 107 (1895). Ferner über Rhizokarpsäure: HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 663 (1898); Journ. prakt. Chem., 1900, p. 321. — 3) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVIII, p. 465 (1898). — 4) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 1983 (1897); Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 409 (1898). — 5) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 232 (1898); ZOPF, Beiträge, Bd. I, p. 41 (1892); Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 107 (1895); HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 157 (1894). — 6) KOBERT, Sitz.-Ber. Dorpater Naturforsch.-Ges., 1892, p. 157. — 7) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 357 (1897). — 8) ROCHLEDER u. HELDT, Lieb. Ann., Bd. XLVIII, p. 9 (1844). — 9) W. KNOP, Lieb. Ann., Bd. XLIX, p. 103 (1844). — 10) SALKOWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1459 (1875). Über Darstellung von Usninsäure auch STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. LXVIII, p. 97, 104; HESSE, ibid., Bd. CXVIII, p. 343; Bd. CCII, p. 285. — 11) PATERNÒ, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 345 (1876); Bd. XI, p. 1839 (1878); Bd. XV, p. 2240 (1882). — 12) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCXCVII, p. 271 (1897); Bd. CCCVI, p. 282 (1899).

löslich in warmem Äther, kommt, wie WIDMANN[1]) nachwies, in zwei optisch aktiven Modifikationen und als inaktive Usninsäure vor. Dextro- und Lävousninsäure zeigen quantitative Unterschiede in ihrem Vorkommen bei verschiedenen Flechten. Usninsäure gibt beim Erhitzen die zweibasische Decarbousninsäure $C_{17}H_{18}O_6$, welche dem Decarbousnein von PATERNÒ, HESSE und ZOPF[2]) entspricht. Mit Kaliumpermanganat oxydiert, liefert sie zunächst Usnonsäure $C_{18}H_{16}O_8$, und zerfällt sodann in CO_2, Essigsäure und Oxalsäure. Da WIDMANN bei Behandlung von Usninsäure mit 50 Proz. KOH Aceton erhielt, hält er sie für ein Derivat der Acetessigsäure von der Form:

```
                    CO — O
CH3—CO—C<           |
          \ C———C = C—CH—C8H11
            |       |  |
            O—————CO  COOH
```

Decarbousninsäure wäre:

```
                  O————CO
                  |     |
CH3—CO—CH = C—C = C—CH—C8H11
                |       |
                OH     COOH
```

Auch das Radikal C_8H_{11} dürfte rein aliphatisch sein; vielleicht ist es von der Struktur: $—CH_2—CH = CH—CH = CH—CH = CH—CH_3$. Ältere Angaben hatten die Usninsäure als eine aromatische Säure aufgefaßt[3]).

11. Barbatinsäure, eine in Usnea barbata von STENHOUSE und GROVES[4]) beobachtete Säure liefert hingegen beim Abbau β-Orcin. HESSE[5]) ändert die frühere Formel der Barbatinsäure $C_{19}H_{20}O_7$ um in $C_{22}H_{24}O_8$. Barbatinsäure wurde auch aus Cladonia rangiferina gewonnen. Nach ZOPF[6]) ist aber HESSES Barbatinsäure von der Substanz, die STENHOUSE und GROVES untersuchten, verschieden. 12. Usnetinsäure von HESSE[7]) erklärten STENHOUSE und GROVES mit Barbatinsäure identisch, während ZOPF[8]) angibt, daß mit HESSES Usnetinsäure die Stereocaulsäure aus Stereocaulon alpinum und Lepra chlorina identisch ist. 13. Evernsäure $C_{17}H_{16}O_7$, in Evernia prunastri von STENHOUSE[9]) gefunden, ist mit Usnetinsäure nach HESSE[10]) genetisch zusammenhängend, indem Usnetinsäure eine Dimethylevernsäure darstellt. Evernsäure ist auch mit der Orsellinsäure verwandt. Bei der trockenen Destillation gibt sie ein Sublimat von Orcin. Beim Kochen mit Alkali gibt sie Orcin, CO_2 und die der Orsellinsäure homologe Everninsäure $C_9H_{10}O_4$. 14. Carbonus-

1) O. WIDMANN, Lieb. Ann., Bd. CCCX, p. 230, 365 (1899); Bd. CCCXXIV, p. 139 (1902). Auch SALKOWSKI, ibid., p. 314, p. 97 (1901); SMITS, Lieb. Ann., Bd. CCCXXV, p. 339 (1903); E. PATERNÒ, Gazz. chim. ital., Vol. XXX (II), p. 97 (1900). — 2) PATERNÒ, Gazz. chim. ital., Vol. XII, p. 234; HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 165 (1895); ZOPF, ibid., Bd. CCLXXXVIII, p. 52 (1895). — 3) Vgl. SALKOWSKI, l. c. Hingegen O. HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 357 (1897). — 4) J. STENHOUSE u. GROVES, Lieb. Ann., Bd. CCIII, p. 285 (1880); Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 1719 (1881). — 5) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 232 (1898). — 6) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCXCVII, p. 271 (1897). Mikrochemie der Barbatinsäure: F. SCHULTE, Beih. bot. Centr., Bd. XVIII (2), p. 13 (1904). — 7) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 1324 (1877). — 8) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXVIII, p. 38 (1895); HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXII, p. 430 (1900); Bd. LXIV, p. 110, 321 (1900). — 9) STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. LXVIII, p. 83. — 10) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 232 (1898).

ninsäure $C_{19}H_{16}O_8$, von HESSE[1]) in Usnea von Chinarinden beobachtet, bildet vielleicht, mit Barytwasser behandelt, Everninsäure. Ist nach HESSES[1]) neuen Angaben nur d-Usninsäure. 15. Barbatin $C_9H_{14}O$ [HESSE[2])] und 16. Usnarsäure $C_{30}H_{22}O_{15}$ in der javanischen Usnea plicata (L.) neben 17. Plicatsäure $C_{21}H_{36}O_9$ von HESSE[3]) isoliert, sind nicht genauer erforscht, ebenso 18. Usnarin. 19. Atranorsäure $C_{19}H_{18}O_8$ wurde als Begleiter der Usninsäure von PATERNÒ und OGLIALORO[4]) in Lecanora atra entdeckt, später auch in Stereocaulon vesuvianum und Cladonia rangiformis gefunden. ZOPF[5]) bewies, daß die Atranorsäure ein äußerst verbreiteter Flechtenstoff ist. Enthält der Flechtenthallus viel Atranorsäure, so färbt er sich mit KOH gelb. Das „Parmelin" HESSES[6]) ist mit Atranorsäure identisch. HESSE[7]) nennt neuerdings die Atranorsäure „Atranorin"; sie ist der Methylester einer Säure $C_{18}H_{18}O_9$ (Atranorinsäure). Atranorsäure ist nach HESSE der Methylester einer Laktonsäure, deren Laktonbildung bei der Einwirkung von Alkoholen unter gleichzeitiger Spaltung der Substanz in β-Orcinkarbonsäuremethylester (Physcianin) und Hämatommsäureester aufgehoben wird.

Atranorsäure (Atranorin):

$C_6H(CH_3)_2—OH—O—COO \cdot CH_3$
|
CH_2
|
O
|
CH_3, OH, O, CO- (Ring)

Atranorinsäure:

$C_6H \cdot (CH_3)_2—OH—O—COOH$
|
CH_2
|
O
|
CH_3, OH, OH, COOH (Ring)

Hämatommsäureäthylester:

O—CH_2, CH_3, OH, O, $COO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ (Ring)

β-Orcinkarbonsäuremethylester $C_6H \cdot (CH_3)_2 \cdot OH \cdot OH \cdot COO \cdot CH_3$

Das von HESSE als Spaltungsprodukt der Atranorsäure erhaltene Physciol $C_7H_8O_3$ scheint ein Methyltrioxybenzol

OH, CH_3, OH, OH (Ring)

zu sein. 20. Hämatommsäure, welche aus Atranorsäure durch Erhitzen

1) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 1324 (1877); Lieb. Ann., Bd. CXXXVII, p. 241; Bd. CCLXXXIV, p. 157 (1894). — 2) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 157 (1894). — 3) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXII, p. 430 (1900). Über Usnarsäure auch F. SCHULTE, l. c. — 4) E. PATERNÒ u. OGLIALORO, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 1100; PATERNÒ, ibid., Bd. XIII, p. 1878 (1880); Bd. XV, p. 2240. — 5) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXVIII, p. 38 (1895); Bd. CCXCVII, p. 271 (1897); Bd. CCC, p. 322 (1898); Bd. CCCVI, p. 282 (1899). — 6) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 174; Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 357 (1897). — 7) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 357, 1983 (1897); Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 232 (1898).

mit Alkohol zuerst von PATERNÒ und OGLIALORO erhalten wurde: $C_{11}H_{12}O_5$, ist von ZOPF[1]) als natürlicher Flechtenstoff angegeben worden, jedoch vielleicht nur ein Spaltungsprodukt der Atranorsäure. Nach HESSES Nomenklatur ist sie der Äthylester einer Säure $C_{10}H_9O_4 \cdot COOH$, welche die Bezeichnung „Hämatommsäure" zu führen hätte. 21. Ventosarsäure, nicht genauer bekannt, vertritt in Haematomma ventosum die vorgenannte Säure [ZOPF[2])]. 22. Zeorin, von PATERNÒ[3]) in Zeora (Lecanora) sordida entdeckt, später jedoch durch ZOPF[4]) in größerer Verbreitung nachgewiesen, soll der Atranorsäure nahestehen: als Formel wird $C_{52}H_{88}O_4$ angegeben. Mit salzsaurem Alkohol gekocht, liefert es das Zeorinin $C_{52}H_{84}O_2$. 23. Psoromsäure, neben Usninsäure im Ätherextrakt von Placodium (Psoroma) crassum: $C_{21}H_{16}O_9$ ist nach ZOPF[5]) wahrscheinlich ebenfalls mit Atranorsäure verwandt. Sie findet sich auch in Stereocaulonarten und Rhizocarpon geographicum. Synonym sind Parellsäure von SCHUNCK[6]), Zeorsäure und Squamarsäure von ZOPF. Die Benennung Parellsäure soll als die älteste den anderen Namen vorgezogen werden. 24. Placodin aus Placodium melanaspis, kupferrote Kristalle, in Alkalien violette Lösungen bildend, ist nach ZOPF[7]) ebenfalls der Atranorsäure nahestehend. 25. Atrasäure $C_{16}H_{18}O_5$ aus Lecanora atra von PATERNÒ[8]) angegeben. 26. Physcianin, von HESSE[9]) aus Xanthoria parietina dargestellt, dürfte wohl ebenso wie Physciol sekundär aus Atranorsäure gebildet sein. Es ist identisch mit dem „Ceratophyllin" HESSE[10]) aus Parmelia physodes, sowie mit PATERNÒS Atrarsäure. Physcianin ist der Methylester der β-Orcinkarbonsäure: $(CH_3)_2 \cdot C_6H \cdot (OH)_2 \cdot COOCH_3$ oder $C_8H_9O_2 \cdot COOCH_3$ und sehr ähnlich seinem niederen Homologon, dem Orsellinsäuremethylester. 27. Divaricatsäure $C_{22}H_{26}O_7$ oder $C_{21}H_{23}O_6(OCH_3)$ [HESSE[11])] in Evernia divaricata und anderen Flechten. 28. Ramalsäure ein Isomeres der Evernsäure aus Ramalina pallinaria [HESSE[12])] $C_{17}H_{16}O_7$ gibt bei Barytbehandlung Orcin und Everninsäure. Die Isomerie mit Evernsäure dürfte auf verschiedener Laktonbildung beruhen. Zweifelhaft ist die später nicht mehr wiedergefundene Sordidasäure $C_9H_{10}O_4$ aus Lecanora sordida var. rugosa [HESSE[13])]. 29. Thiophansäure $C_{12}H_6O_{12}$ + aq. aus Lecanora sordida var. Swartzii; isomer mit Mellithsäure [HESSE[14])]. 30. Lecasterinsäure $C_{10}H_{20}O_4$, mit ihrem Anhydrid, in derselben Flechte vorkommend [HESSE[14])]. 31. Caperatsäure $C_{22}H_{38}O_8$, mit Usninsäure in Parmelia caperata [HESSE[15])], daneben Caperin und Caperidin $C_{24}H_{40}O_2$ und die

1) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXVIII, p. 38 (1895); Bd. CCXCVII, p. 271 (1897); Bd. CCCXIII, p. 317 (1900). — 2) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCXCV, p. 222 (1896). — 3) PATERNÒ, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 345, 1382 (1876). — 4) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 107 (1895); Bd. CCLXXXVIII, p. 38 (1895); Bd. CCXCVII, p. 271 (1897); HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVIII, p. 465 (1898). — 5) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXVIII, p. 38 (1895). Entdeckt von SPICA, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 427 (1883). — 6) SCHUNCK, Lieb. Ann., Bd. LIV, p. 274; HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 357 (1897); Journ. prakt. Chem., Bd. LVIII, p. 465 (1898). — 7) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXVIII, p. 38 (1895). — 8) PATERNÒ, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 345 (1876). — 9) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 188 (1895); Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 409 (1898); Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 357 (1897). — 10) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CXIX, p. 365. — 11) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 357 (1897); ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCXCVII, p. 271 (1897); Bd. CCC, p. 322 (1898). — 12) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 357 (1897); Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 232 (1898). — 13) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVIII, p. 465 (1898). — 14) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 357; Journ. prakt. Chem., Bd. LVIII, p. 465 (1898). — 15) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 409 (1898); Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 357. 1983; ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCCVI, p. 282 (1899).

zweibasische Caprarsäure $C_{24}H_{20}O_{12}$. GERLINGS Physodin[1]) dürfte nach HESSE ein Gemenge von Caprarsäure und Atranorsäure gewesen sein. 32. Nephromin in Nephromium lusitanicum, nach HESSE[2]) wahrscheinlich $C_{15}H_9O_5 \cdot OCH_3$, ockerfarbene Nadeln, die sich in Alkalien mit blutroter Farbe lösen; dürfte zum Physcion sich ähnlich verhalten, wie Emodin zur Chrysophansäure. Emodin kommt nicht wie BACHMANN[3]) angab, in Nephromium vor. Ein Begleitstoff ist das Nephrin $C_{20}H_{32} + H_2O$, ein Diterpenderivat. 33. Umbilicarsäure aus Gyrophoraarten: ZOPF, HESSE[4]), ist $C_{25}H_{22}O_{10}$. 34. Sordidin in Lecanora sordida durch PATERNÒ[5]) entdeckt, ist $C_{13}H_{10}O_8$. 35. Physcinsäure gelbe Nadeln aus Xanthoria parietina: PATERNÒ[6]). 36. Rangiformsäure in Cladonia rangiformis mit Atranorsäure [PATERNÒ[6])] ist nach HESSE[7]) $C_{20}H_{33}O_5 \cdot OCH_3$. 37. Thamnolsäure in der Rinde von Thamnolia vermicularis [ZOPF[8])] ist nach HESSE[9]) $C_{20}H_{18}O_{11}$; gibt mit Ammoniak tiefgelbe Lösung. 38. Lobarsäure aus Parmelia omphalodes (L.) [KNOP[10])], von manchen für unreine Usnetinsäure gehalten, ist nach HESSE[11]) eine besondere Flechtensäure: Formel nach ZOPF[12]) $C_{34}H_{26}O_8$. 39. Physodalsäure und Physodalin gab ZOPF[12]) von Parmelia physodes und pertusa an. 40. Rhizonsäure $C_{19}H_{20}O_7$ in Rhizocarpon geographicum [HESSE[13])]; zerfällt mit Baryt behandelt in Kohlensäure, β-Orcin und die der Everninsäure homologe Rhizoninsäure $C_{10}H_{12}O_4$. Rhizoninsäure ist isomer mit dem Physcianin und ist Methyl β-Orcinkarbonsäure $(CH_3)_2 \cdot C_6H \cdot (OH)(OCH_3) \cdot COOH$. 41. Gyrophorsäure, ein Isomeres der folgenden (Lecanor)säure aus Umbilicaria pustulata und einigen anderen Flechten, ist neueren Arbeiten von HESSE[14]) zufolge nicht mit Lecanorsäure identisch, wie früher angegeben wurde.

42. Lecanorsäure, aus verschiedenen Arten von Roccella, Lecanora, Variolaria und anderen Flechten bekannt, auch identisch mit ZOPFS Parmeliasäure[15]), wurde schon 1842 durch SCHUNCK[16]) dargestellt. Lecanorsäure $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$, schwer in Wasser lösliche farblose Kristalle, die man aus der Flechte durch Extraktion mit Kalkmilch oder mit Äther gewinnen kann, gibt bei der trockenen Destillation Orcin. Mit Wasser gekocht, liefert sie Orsellinsäure $C_8H_8O_4$, bei längerem Kochen Orcin und CO_2; Alkalien und Säuren spalten in derselben Weise. Das Re-

---

1) GERLINGS, Arch. Pharm., Bd. CXXXVII, p. 1. — 2) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 1983 (1897); Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 409 (1898). — 3) BACHMANN, Ber. chem. Ges., Bd. V, p. 192. — 4) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCC, p. 322 (1898); HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVIII, p. 465 (1898). — 5) E. PATERNÒ, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 345 (1876); Bd. X, p. 1382; PATERNÒ u. CROSA, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 57. — 6) PATERNÒ, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 2240 (1882). — 7) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 232 (1898). — 8) ZOPF, Hedwigia, Bd. XXXII, p. 66 (1892). — 9) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVIII, p. 465 (1898); Bd. LXII, p. 430 (1900). — 10) KNOP, Chem. Centr., 1872, p. 172. — 11) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXIV, p. 110 (1901). — 12) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCC, p. 322 (1898). — 13) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 663; Journ. prakt. Chem., Bd. LVIII, p. 465 (1898). — 14) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVIII, p. 465; Bd. LXII, p. 430 (1900); ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCC, p. 322 (1898); STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. LXX, p. 218; ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCCXIII, p. 317 (1900). — 15) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCXCV, p. 278 (1897). — 16) SCHUNCK, Lieb. Ann., Bd. XLI, p. 157; Bd. LIV, p. 261; Bd. LXI, p. 72 (1847); Journ. prakt. Chem., Bd. XLIV, p. 18 (1849). Vgl. über Roccellastoffe weiter: ROBIQUET, Ann. chim. phys. (2), Tome XLII, p. 236 (1829); Tome LVIII, p. 320 (1835); FR. HEEREN, Schweigg. Journ., Bd. LIX, p. 313, 479 (1830); STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. LXVIII, p. 55 (1848); LAURENT u. GERHARDT, Compt. rend., Tome XXVII, p. 164 (1848); Ann. chim. phys. (3), Tome XXIV, p. 315 (1848).

aktionsgemisch mit Ammoniak behandelt färbt sich infolge der Bildung von Orcein aus Orcin rot:

$$\text{Orcin: } C_7H_8O_2 + NH_3 + 3O = C_7H_7NO_3 \text{ (Orcein)} + 2\,H_2O.$$

Nach LIEBERMANN[1]) wird aber ein Gemenge von zwei Farbstoffen: $C_{14}H_{13}NO_4$ und $C_{14}H_{12}N_2O_3$ gebildet. Darauf beruht die Bereitung der Orseille ous lecanorsäurehaltigen Flechten.

Der aus Ochrolechia tartarea und anderen Flechten bereitete Lakmus enthält nach KANE[2]) als Hauptbestandteil das Azolithmin $C_7H_7NO_4$. Der Lakmusfarbstoff ist eine schwache Säure, doch stärker sauer als Phenolphthalein; die nicht dissoziierte Substanz ist in wässeriger Lösung rötlich gefärbt, die Anionen der Alkalisalze sind blau, worauf die bekannte Anwendung als Indikator beruht. MITCHELL[3]) fand auch Orcein im Lakmus, nicht aber das von WARTHA[4]) als Bestandteil des käuflichen Lakmus angegebene Indigotin. HENRICH und MEYER[5]) haben auf die Analogien zwischen Lakmusfarbstoff und Oxydationsprodukten des Amidoresorcins aufmerksam gemacht. Der von TRAUB und HOCK[6]) durch Schmelzen von Resorcin mit Natriumnitrit erhaltene ausgezeichnete Indikator „Lakmoid" hat aber mit Lakmus nichts zu tun.

Lecanorsäure gibt eine blutrote Färbung mit Chlorkalk. Mit KOH und Chloroform erwärmt, zeigen lecanorsäurehaltige Flechtendekokte eine schöne eosinartige Farbenreaktion: Homofluoresceinprobe [SCHWARZ[7])]. Beim Erhitzen mit Methylalkohol liefert Lecanorsäure CO_2, Orcin und Orsellinsäuremethylester[8]). Nach ihren Zerfallreaktionen und ihren physikalisch-chemischen Konstanten ist Orsellinsäure 4,6 Dioxy-o-toluylsäure [HENRICH[9])]:

$$C_6H(OH)_2(COOH)(CH_3)$$

(OH, OH, COOH, CH_3 am Benzolring)

Lecanorsäure selbst dürfte sein:

$$(OH)_2{-}C_6H_2(CH_3){-}CO{-}O{-}C_6H_2\cdot(OH)\cdot(CH_3)\cdot COOH$$

Wie zuerst HEEREN[10]) fand, kommt die Lecanorsäure in den Roccellaarten auch als Erythritester vor; die Verbindung heißt Erythrin oder Erythrinsäure $C_{20}H_{22}O_{10}$. JUILLARD[11]) verdoppelt diese Formel: $C_{40}H_{44}O_{20}$. Sie gibt bei der Hydrolyse Orsellinsäure und Pikroerythrin $C_{12}H_{16}O_7$. Letzteres ist weiter spaltbar in CO_2, Orcin und Erythrit. HESSE[12]) gibt dem Erythrin die Konstitution:

1) C. LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1469 (1875). — 2) R. KANE, Lieb. Ann., Bd. XXXIX, p. 25 (1841); Ann. chim. phys. (3), Tome II, p. 1, 129 (1841). Über den ähnlichen Farbstoff aus Crozophora tinctoria: N. JOLY, Ann. chim. phys. (3), Tome VI, p. 111 (1842). — 3) MITCHELL, Arch. Pharm., Bd. CCXII, p. 364 (1878); BROWN, Pharm. Journ. Tr. (4), Tome II, p. 181 (1896). — 4) V. WARTHA, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 217 (1876). — 5) F. HENRICH u. MEYER, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 25; HENRICH u. K. DORSCHKY, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1416 (1904). — 6) M. C. TRAUB u. C. HOCK, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 2615 (1884). — 7) H. SCHWARZ, Ber. chem. Ges., Bd. XIII (1880). — 8) Vgl. HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 232 (1898). — 9) F. HENRICH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1406 (1904). — 10) S. Anm. 16, p. 507. 11) P. JUILLARD, Bull. soc. chim. (3), Tome XXXI, p. 610 (1904). — 12) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 232 (1898). Vgl. auch STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. LXVIII, p. 72; HESSE, Lieb. Ann., Bd. CXXXIX, p. 22. RONCERAY, Bull. soc. chim. (3), Tome XXXI, p. 1097 (1904); HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 4693 (1904).

$$C_4H_6 \begin{cases} (OH)_3 \\ O \cdot \underbrace{CO \cdot CH_3 \cdot OH}_{C_6H_2} \cdot O - \underbrace{CO \cdot CH_3(OH)_2}_{C_6H_2} \end{cases}$$ Lekanorylerythrit.

Von einer Form der Roccella fuciformis wurde ein Homologes des Erythrins, das Betaerythrin $C_{21}H_{20}O_{10}$ angegeben [MENSCHUTKIN, LAMPARTER [1]], dasselbe liefert bei der Hydrolyse nicht Orcin, sondern Betaorcin $C_8H_{10}O_2$ = p-Xylol-Orcin $(1,4)(CH_3)_2 \cdot C_6H_2 \cdot (3,5)(OH)_2$.

Die von HEEREN in Roccella tinctoria neben Erythrin gefundene Roccellsäure $C_{17}H_{32}O_4$ ist in ihrer Konstitution nicht näher bekannt [2]. Oxyroccellsäure $C_{17}H_{32}O_5$ fand HESSE [3] neben Erythrin in Roccella Montagnei, sowie in Pannaria lanuginosa Ach. Ebenso sind Roccellarsäure und Pikroroccellin wenig bekannte Substanzen. 43. Patellarsäure aus Urceolaria scruposa L. $C_{17}H_{20}O_{10}$ gibt mit Wasser gekocht Orcin [WEIGELT [4]].

44. Cetrarsäure und Protocetrarsäure, zwei Säuren aus Cetraria islandica, stehen nach SIMON [5] miteinander in nahem Verhältnis, indem Cetrarsäure $C_{20}H_{18}O_9$ den Methyläther der Protocetrarsäure $C_{19}H_{16}O_9$ darstellt. HESSEs Vermutung [6], daß Protocetrarsäure eine Verbindung von Cetrarsäure und Fumarsäure sei, hat sich nicht bestätigt. Cetrarsäure, die nach ZOPF [7] auch in einigen Cladonien vorkommt, wurde schon 1836 durch HERBERGER [8] beschrieben. Ihre Konstitution ist noch nicht aufgeklärt; ihre Eigenschaften hat besonders SIMON ausführlich bearbeitet. 45. Lichesterinsäure $C_{19}H_{32}O_4$, welche in Cetraria islandica die vorgenannte Säure begleitet [KNOP und SCHNEDERMANN [9]] wurde von HILGER und BUCHER [10] und HESSE [11] studiert und besonders durch die Arbeiten von SINNHOLD [12] und BÖHME [13] näher aufgeklärt. Sie ist wahrscheinlich eine Lactonsäure der Form

$$C_{14}H_{27} \cdot \underline{CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COOH) \cdot CO \cdot O}.$$

Kochen mit KOH führt sie in eine Oxysäure $C_{14}H_{27} \cdot CHOH(CH_2)_2 \cdot COOH$ über (Lichesterylsäure). Nach BOLLEY [14] enthält auch Amanita muscaria dieselbe Säure. Die Stictinsäure von SCHNEDERMANN und KNOP [15], aus Sticta pulmonacea Ach. ist nach HESSE [16] identisch mit Protocetrarsäure. 46. Pikrolicheninsäure $C_{12}H_{20}O_6$ [ALMS [17]] aus Pertusaria oder Variolaria amara ist wenig bekannt, ebenso das Variolarin aus V. deal-

1) MENSCHUTKIN, Zeitschr. Chem., Bd. VIII, p. 112; LAMPARTER, Lieb. Ann., Bd. CXXXIV, p. 243. — 2) Vgl. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CXVII, p. 332. — 3) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 232; Bd. LXIII, p. 522 (1901). — 4) WEIGELT, Journ. prakt. Chem., Bd. CVI, p. 193 (1869). — 5) O. SIMON, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 521 (1902). — 6) HESSE, Journ. prakt. Chem., 1900, p. 321. — 7) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCC, p. 322 (1898). — 8) HERBERGER, Lieb. Ann., Bd. XXI, p. 137 (1837); PFAFF, Schweigg. Journ., Bd. XLVII, p. 476 (1826); WEPPEN, Berzelius' Jahresber., Bd. XIX, p. 551 (1840); G. SCHNEDERMANN u. KNOP, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXVI, p. 107 (1845); Lieb. Ann., Bd. LV, p. 144 (1845); Journ. prakt. Chem., Bd. XXXIX, p. 363 (1846). — 9) SCHNEDERMANN u. KNOP, Lieb. Ann., Bd. LIV, p. 149, 159. — 10) A. HILGER u. BUCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 461 (1890). — 11) HESSE, l. c., 1898; ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCCVI, p. 282 (1899). — 12) H. SINNHOLD, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, p. 504 (1898). — 13) R. BÖHME, ibid., Bd. CCXLI, p. 1 (1903). — 14) BOLLEY, Lieb. Ann., Bd. LXXXVI, p. 50. — 15) SCHNEDERMANN u. KNOP, l. c., 1846. — 16) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 409 (1898). — 17) ALMS, Lieb. Ann., Bd. I, p. 61 (1832); VOGEL u. WUTH, Neues Jahrb. Pharm., Bd. VIII, p. 201; ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCCXIII, p. 317 (1900); Bd. CCCXXI, p. 37 (1902).

bata DC. [ROBIQUET[1]]. 47. Ikmadophilasäure, ein krystallinischer roter Farbstoff der Apothecien von Icm. aeruginosa Scop. [BACHMANN[2]] ist nicht näher studiert. 48. Coccellsäure $C_{20}H_{22}O_7$ in den scharlachroten Apothecien von Cladonia coccifera, Floerkeana und amaurocraea [HESSE, ZOPF[3]] ist homolog mit Orsellsäure.

49. Physcion von HESSE[4]) oder Chrysophyscin von KOBERT und LILIENTHAL[5]) ist der färbende Bestandteil der Xanthoria parietina, einiger Gasparrinia (Squamaria)Arten und einiger anderer Flechten. Es handelt sich zweifellos um ein Anthrachinonderivat: mit Zinkstaub destilliert gibt es Anthracen. HESSE erklärte das Physcion für ein Dimethyltrioxyanthrachinon, KOBERT für ein Dimethyldioxyanthrachinon; HESSE gibt als Formel $C_{15}H_9O_4 \cdot OCH_3$ an. Alkalien lösen den Farbstoff mit dunkelroter Farbe, H_2SO_4 erzeugt tiefrote Färbung. Chrysophansäure und Emodin sind mit Sicherheit bei Flechten bisher nicht nachgewiesen. Das Stictaurin aus Sticta aurea ist nach ZOPF[6]) ein Pulvinsäurederivat und gibt beim Kochen Calycin und Äthylpulvinsäure; übrigens eine zweifelhafte Substanz. 50. Placodinsäure in Psoroma fulgens [ZOPF[7]] ist vielleicht mit dem Physcion verwandt, ebenso das Fragilin aus Sphaerophorus fragilis [ZOPF[8]]. 51. Solorinsäure $C_{15}H_{14}O_5$ in Solorina crocea; löst sich in Alkalien mit violetter Farbe [ZOPF[9]].

Die Zahl der Flechtensäuren wächst noch immer mehr heran, doch erweisen sich viele im Laufe der Zeit als zweifelhaft. Ich begnüge mich, den bereits angeführten, zum Teil besser bekannten Substanzen die übrigen von ZOPF und HESSE angegebenen Flechtensäuren in alphabetischer Folge mit Angabe der Stammpflanzen nur namentlich anzureihen. Acolsäure neben Rhizokarpsäure in Acolium tigillare (Ach.): HESSE[11]). Alectorsäure $C_{28}H_{24}O_{15}$ in Alectoria jubata: HESSE[10]). Alectorinsäure $C_{27}H_{24}O_{13}$ aus Usnea barbata var. dasypoga (Ach.): HESSE[12]). Areolatin $C_{12}H_{10}O_7$ aus Pertusaria rupestris (D. C.), ein indifferenter Stoff: HESSE[12]). Blastenin aus Blastenia arenaria Mass. [Callopisma erythrocarpum (Pers.)] in Alkalien mit roter Farbe löslich: HESSE[13]). Bryopogonsäure und die isomere Isobryopogonsäure $C_{28}H_{22}O_{14}$ in Alectoriaarten: HESSE[14]). Catolechin aus Diploicia canescens (Dicks): ZOPF[15]). Cetratasäure $C_{29}H_{24}O_4$ in Parmelia cetrata: HESSE[12]). Chrysocetrarsäure $C_{19}H_{14}O_6$ in Calycium flavum: HESSE[11]). Coccinsäure $C_{21}H_{16}O_{10} + H_2O$ in Haematomma coccineum var. abortivum (Hepp): HESSE[16]). Conspersasäure aus Parmelia conspersa (Ehrh.): HESSE[12]). Confluentin $C_{37}H_{50}O_{16}$ aus Lecidea confluens Fr.: ZOPF[17]). Cuspidatsäure $C_{16}H_{20}O_{16} + H_2O$? aus Ramalina

1) ROBIQUET, Ann. chim. phys. (2), Tome XLII, p. 236. — 2) BACHMANN, Zeitschr. wiss. Mikrosk., Bd. III, p. 218 (1886). — 3) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 157 (1894); Journ. prakt. Chem., Bd. LVIII, p. 465; Bd. LXII, p. 430 (1900); ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCC, p. 322 (1898). — 4) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 157, 191 (1894); Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 409 (1898); Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 357 (1897). — 5) R. KOBERT, Zeitschr. österr. Apoth.-Ver., 1894, No. 2; LILIENTHAL, Dissert. Dorpat, 1894. Ältere Lit.: HERBERGER, Berzelius' Jahresber., Bd. XV, p. 32 (1836); THOMSON, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXIII, p. 210 (1844). — 6) ZOPF, Beiträge, Bd. I (1892); Lieb. Ann., Bd. CCCVI, p. 282 (1899); HESSE, Journ. prakt. Chem., 1900, p. 321. — 7) ZOPF, l. c., 1892. — 8) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCC, p. 322 (1898). — 9) W. ZOPF, Lieb. Ann. CCLXXXIV, p. 107 (1895). — 10) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXII, p. 430 (1900). — 11) S. Anm. 6, p. 509. — 12) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXVIII, p. 1 (1903). — 13) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LVIII, p. 465 (1898). — 14) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXIII, p. 522 (1901). — 15) W. ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCCXXXVI, p. 46 (1904). — 16) HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXV, p. 527 (1902). — 17) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCCVI, p. 282 (1899); Bd. CCCXXI, p. 37 (1902).

cuspidata Nyl.: HESSE[1]). Diffusin aus Platysma diffusum (Web.); gibt Orcin: ZOPF[2]). Diploicin aus Diploicia canescens (Dicks): ZOPF[3]). Everniol aus Evernia furfuracea (L.): ZOPF[4]) ist vielleicht identisch mit der Evernursäure $C_{22}H_{24}O_8$ aus derselben Pflanze [HESSE[5])]. Furevernsäure $C_{24}H_{26}O_9$ aus Ev. furfuracea: HESSE[6]). Glomelliferin aus Parmelia glomellifera Nyl., gibt beim Kochen Orcin: ZOPF[7]). Glomellsäure aus derselben Flechte: ZOPF[8]). Imbricarsäure aus Parmelia locarnensis Zopf: ZOPF[9]). Lecidsäure $C_{24}H_{30}O_6$ aus Lecidea cineroatra Ach., gemeinsam mit Lecidol, einer phenolartigen Substanz [HESSE[10])]. Leiphaemin in Haematomma coccineum var. leiphaemum (Ach.): ZOPF[3]). Lepranthin $C_{25}H_{40}O_{10}$ und Lepranthasäure $C_{20}H_{32}O_8$ in Leprantha impolita Körb: ZOPF[11]). Leprarsäure aus Pulveraria chlorina Ach. (Lepra chlorina Stenh.: HESSE[10]). Leprarin $C_{19}H_{18}O_9$ aus Lepraria latebrarum: ZOPF[12]); HESSE[6]). Latebrid und Pulverin in derselben Flechte: HESSE[10]). Ocellatsäure aus Pertusaria corallina Arn.: HESSE[5]). Olivacein $C_{17}H_{22}O_6 + H_2O$ und Olivaceasäure $C_{15}H_{18}O_3 \cdot OCH_3 \cdot COOH$ in Parmelia olivacea: HESSE[6]). Olivetorsäure nach ZOPF[13]) $C_{27}H_{36}O_8$, nach HESSE[6]) $C_{21}H_{26}O_7$; gefunden in Parmelia olivetorum Nyl. und Evernia furfuracea (L.) Orbiculatsäure aus Pertusaria communis (DC.) β variolosa Wallr. 1. orbiculata Ach. $C_{22}H_{36}O_7$: HESSE[6]). Orygmaeasäure, ein angebliches Anthracenderivat: in Sticta orygmaea: ZOPF[9]). Pannarsäure $C_9H_8O_4 + 1^1/_2H_2O$, mit Oxyrocellsäure in Pannaria lanuginosa Ach.: HESSE[5]). Pannarol $C_8H_8O_2$ in derselben Flechte: HESSE[6]). Parmelin $C_{16}H_{16}O_7$ in Parmelia perlata von amerikanischen Chinarinden: HESSE[14]). Perlatin $C_{19}H_{14}O_5 \cdot (OCH_3)_2$ in Parmelia perlata: HESSE[15]). Pertusarsäure $C_{23}H_{36}O_6$ oder $C_{24}H_{38}O_6$ in Pertusaria communis (DC.): HESSE[10]). Pertusarin $C_{30}H_{50}O_2$ in derselben Flechte von HESSE gefunden, außerdem das Pertusaren $C_{60}H_{100}$ und das dem Pertusarin ähnliche Pertusaridin. Physol $C_{20}H_{24}O_5$, alkoholartiger Stoff aus Parmelia physodes: HESSE[10]). Physodsäure $C_{20}H_{22}O_6$ in derselben Flechte: HESSE[10]). Placodiolin aus Placodium chrysoleucum (Sm.): ZOPF[4]). Pleopsidsäure neben Rhizokarpsäure in Acarospora chlorophana: ZOPF[16]). Porin $C_{48}H_{70}O_{10}$ in Pertusaria glomerata (Ach.): HESSE[6]). Protolichesterinsäure $C_{18}H_{32}O_5$ in Cetraria cucullata Bell. (Platysma cucull. Nyl.); gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid Lichesterinsäure: ZOPF[17]); HESSE[6]). Pulverarsäure neben Cocellsäure in Pulveraria farinosa Ach.: HESSE[10]). Ramalinsäure $C_{30}H_{26}O_{15}$ in Ramalina farinacea (L.): HESSE[6]). Salazinsäure $C_{30}H_{24}O_{16}$, eine von ZOPF[18]) zuerst in Stereocaulon salazinum aufgefundene Substanz, welche jedoch bereits in einer Anzahl Flechten aus den Gattungen Parmelia, Lecidea, Alectoria gleichfalls aufgefunden ist. Saxatsäure $C_{25}H_{40}O_8$ in Parmelia saxatilis var. retiruga Th. Fr.: HESSE[6]). Sphaerophorin und Sphaerophorsäure aus Sphaerophorus fragilis und corallioides erhalten von ZOPF[19]). [Squa-

1) S. Anm. 10, p. 510. — **2**) S. Anm. 17, p. 510. — **3**) S. Anm. 15, p. 510. — **4**) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCXCVII, p. 271 (1897). — **5**) S. Anm. 14, p. 510. — **6**) S. Anm. 12, p. 510. — **7**) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCCVI, p. 282 (1899). — **8**) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCCXXI, p. 37 (1902). — **9**) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCCXVII, p. 110 (1901). — **10**) S. Anm. 13, p. 510. — **11**) S. Anm. 15, p. 510. — **12**) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCXCV, p. 257 (1897); Bd. CCCXIII, p. 317 (1900). — **13**) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCCXIII, p. 317 (1900). — **14**) S. Anm. 3, p. 510. — **15**) S. Anm. 16, p. 509. — **16**) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 107. — **17**) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCCXXIV, p. 39 (1902). — **18**) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCXCV, p. 222 (1896); Bd. CCXCVII, p. 271 (1897); Bd. CCC, p. 322 (1898); Bd. CCCVI, p. 282 (1899); Bd. CCCXVII, p. 110 (1901); HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXIII, p. 522 (1901). — **19**) S. Anm. 8, p. 510.

marsäure aus Placodium gypsaceum (Sm.) ist mit Psoromsäure identisch ZOPF[1])]. Squamatsäure $C_{19}H_{20}O_9$ aus Cladonia squamosa (Hoffm.): HESSE[2]). Talebrarsäure aus Lepraria latebrarum Ach.: HESSE[3]). Thiophaninsäure aus Pertusaria Wulfenii: ZOPF[4]). Umbilicarsäure $C_{25}H_{22}O_{10}$ in Gyrophora polyphylla (L.), gibt mit Baryt gekocht Orcinsäure und Umbilicarinsäure $C_{17}H_{16}O_7$: HESSE[5]). Uncinatsäure $C_{28}H_{28}O_9$: HESSE[2]). Variolarsäure aus Pertusaria lactea: ZOPF[6]).

Auch sind zu vergleichen die kristallographisch-optischen Angaben über Flechtensäuren von KAPPEN[7]).

Gallertflechten enthalten nach ZOPF[8]) überhaupt keine Flechtensäuren.

Einundfünfzigstes Kapitel: **Gelbe und rote Phanerogamenfarbstoffe aus der Flavon- und Anthracengruppe.**

§ 1.

Pflanzliche Stoffwechselprodukte aus den Gruppen der Flavon- und Xanthonderivate.

Die Flavon- und Xanthonderivate, welche weit verbreitet im pflanzlichen Stoffwechsel entstehen, repräsentieren eine sehr gut abgegrenzte Gruppe von Substanzen. Sie haben den Charakter von Farbstoffen[9]), sind meist gelb gefärbt; im Pflanzenkörper kommen sie sehr häufig meist als Glukoside oder Rhamnoside vor, die im Zellsafte gelöst sich in dem parenchymatischen Geweben der Rinden, Blätter, Früchte, auch im Holze vorfinden; im älteren Holze, dessen Elemente sämtlich abgestorben sind, imbibieren diese Substanzen die Zellwände und sind leicht extrahierbar.

Die meisten hierhergehörenden Stoffe haben in ihrer empirischen Formel 15 C-Atome: in der Kalischmelze pflegen sie, wie schon in den älteren Untersuchungen von HLASIWETZ festgestellt wurde, Protokatechusäure und Phloroglucin zu liefern. Um die Aufklärung der Konstitution dieser interessanten Stoffe hat sich KOSTANECKI in zahlreichen Arbeiten die größten Verdienste erworben; auch PERKIN verdanken wir wichtige Aufklärungen auf diesem Gebiete. Die Stammgruppe der Xanthonderivate ist der O-haltige Ring des γ-Pyron

$$CO\begin{matrix}\diagup CH = CH \diagdown \\ \diagdown CH = CH \diagup\end{matrix}O,$$

welches wir als Anhydrid eines Diolefino-Dioxyketon auffassen können. Der Pyronring wird im Pflanzenorganismus gar nicht selten formiert: auch die Chelidonsäure und Mekonsäure sind als Pyronderivate aufzu-

---

1) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCXCVII, p. 271 (1897); Bd. CCCXVII, p. 110 (1901). — 2) S. Anm. 10, p. 510. — 3) S. Anm. 12, p. 510. — 4) S. Anm. 15, p. 510. — 5) S. Anm. 14, p. 510. — 6) S. Anm. 8, p. 511. — 7) H. KAPPEN, Zeitschr. f. Kristallograph., Bd. XXXVII, p. 151 (1903). — 8) ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCCXVII, p. 110 (1901). Weitere Flechtenstoffe bei O. HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXX, p. 449 (1904); ZOPF, Lieb. Ann., Bd. CCCXXXVIII, p. 35 (1904). — 9) Spektralanalytisches Verhalten. G. OTTENBERG, Dissert., Bern 1904.

fassen (vergl. p. 440). Die Xanthon- und Flavonstoffe können alle vom Pheno-γ-Pyron

O
CH
CH
CO

abgeleitet werden, welches BLOCH und KOSTANECKI[1]) als **Chromon** bezeichnet haben.

Das Dibenzopyron:

CO

O

wird als **Xanthon** benannt. Steht hingegen der Chromonring mit dem zweiten Benzolring nur an einer Stelle in Verbindung, so erhalten wir den Ring des **Flavons** oder α-Phenyl-Benzo-γ-Pyron

CO

O

Die Xanthonderivate treten in ihrer physiologischen Bedeutung weit hinter die Flavongruppe zurück. Am besten gekannt ist von ihnen die Euxanthinsäure, welche im Kuhharne nach Verfütterung von Mangoblättern auftritt (Puree, Indischgelb des Handels), und eine Glykuronsäureverbindung des Euxanthons oder 2,8-Dioxyxanthons

O

OH $= C_{13}H_8O_4$

OH CO

darstellt[2]). Welcher in den Mangiferablättern enthaltene Stoff zur Bildung des Euxanthons im Tierkörper Anlaß gibt, ist völlig unbekannt. Von pflanzlichen Stoffwechselprodukten ist das **Gentisin**, welches schon HENRY und CAVENTOU[3]) im Rhizom von Gentiana lutea auffanden, und mit dem sich später besonders HLASIWETZ und HABERMANN[4]) befaßten, sicher als Xanthonderivat erkannt. Es gibt in der Kalischmelze Phloroglucin, Dioxybenzoësäure oder Gentisinsäure und Essigsäure. KENNEDY und LLOYD[5]) fanden das Gentisin auch in der Wurzel von Frasera Walteri auf. Gentisin ist aufzufassen als Methyläther des Gentiseins; $C_{13}H_{17}O_4 \cdot OCH_3$. Das Gentisein ist aber, wie die gelungene Synthese

1) M. BLOCH u. KOSTANECKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII (I), p. 471 (1900). — 2) Über Puree: STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. LI, p. 423 (1844); ERDMANN, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXIII, p. 190 (1844); C. GRAEBE, Lieb. Ann., Bd. CCLIV, p. 265 (1889). — 3) HENRY u. CAVENTOU, Journ. Pharm. (2), Tome VII, p. 173. — 4) H. HLASIWETZ u. HABERMANN, Lieb. Ann., Bd. CLXXV, p. 62; Bd. CLXXX, p. 343 (1876); Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 652 (1874). — 5) G. W. KENNEDY, Arch. Pharm., Bd. CCVIII, p. 382 (1876); J. U. LLOYD, Amer. journ. Pharm., Vol. LII, p. 71 (1880).

von KOSTANECKI und TAMBOR[1]) gezeigt hat, identisch mit dem 1-, 3-, 7-Trioxyxanthon:

O, OH, OH, CO OH — Gentisin ist vielleicht: O, OH, CH_3O, CO OH

Hierher gehört weiter das von BRACONNOT[2]) zuerst in der Wurzel von Datisca cannabina beobachtete Datiscin, welches ein Rhamnosid des kristallisierbaren Datiscetins ist [SCHUNCK und MARCHLEWSKI[3])].

$$\underset{\text{Datiscin}}{C_{21}H_{24}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Datiscetin}}{C_{15}H_{12}O_6}$$

Die wahrscheinliche Struktur des Datiscetins ist:

CO OCH_3, OCH_3, OH, O OH

Weniger sicher ist die Ableitung des durch TSCHIRCH und POLACCO[4]) aus den Früchten von Rhamnus cathartica dargestellten Rhamnocitrin $C_{13}H_{10}O_5$ vom Xanthon. Da die gelbe Lösung des Rhamnocitrin in Alkalien eine grüne Fluoreszenz zeigt, ebenso die Lösung in konzentrierter H_2SO_4, so wird im Anschlusse an die Theorie von R. MEYER[5]) angenommen, daß die „fluorophore Gruppe" in einem zwischen zwei Benzolringen eingelagerten O-haltigen Ring, oder Anthracenring zu suchen sei:

OH CO OH, CH_2, CH_2, OH O — oder — OH CH OH, O, C, CH, CH_2, CH_2, OH O

Die hypothetische Muttersubstanz der Flavonderivate, das Flavon selbst, ist durch die schönen Synthesen von KOSTANECKI, FEUERSTEIN und TAMBOR[6]) aus seinen Spaltungsprodukten: Benzoësäure und o-Acetophenon wirklich dargestellt worden. Das synthetische o-Äthoxy-Benzoylacetophenon geht mit starker Jodwasserstoffsäure gekocht in Flavon über. Die Flavone lassen sich, wie aus KOSTANECKIS Arbeiten hervorgeht, ganz allgemein aus o-Alkylacetophenonen und aromatischen Säureestern aufbauen. Die Chromone erhält man allgemein aus o-Oxyacetophenonen und Oxalsäureestern. Die dem Flavon entsprechende gesättigte Verbindung

1) KOSTANECKI u. TAMBOR, Monatshefte Chem., Bd. XVI, p. 919 (1895); Chem. Centr., 1891, Bd. II, p. 309. — 2) BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2), Tome III, p. 277 (1816). Ferner STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. XCVIII, p. 166 (1856). — 3) SCHUNCK u. MARCHLEWSKI, Lieb. Ann., Bd. CCLXXVII, p. 261 (1893); Bd. CCLXXVIII, p. 346 (1894). — 4) TSCHIRCH u. R. POLACCO, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 460 (1900). — 5) R. MEYER, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XXIV, p. 468. — 6) W. FEUERSTEIN u. KOSTANECKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 1757 (1898); ST. v. KOSTANECKI u. TAMBOR, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 330 (1900).

$$\text{Flavanon: } C_6H_4\langle O\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\rangle$$

wurde von KOSTANECKI als Flavanon benannt. Vom synthetischen Flavanon aus wurde ein Oxyderivat des Flavon:

$$\text{Flavonol: } C_6H_4\langle O\cdot C(C_6H_5)=C(OH)\cdot CO\rangle$$

das Flavonol erhalten, von welchem eine Reihe gelber Pflanzenfarbstoffe abstammen[1]). Die Flavonfarbstoffe geben mit verschiedenen Mineralsäuren kristallisierende Säureadditionsprodukte, welche durch Wasser zerlegbar sind [PERKIN und PLATE[2])].

Die natürlichen Flavonfarbstoffe sind fast sämtlich Oxyflavone, und zwar besonders häufig Tetraoxyflavone. Sie geben einen zinnoberroten Niederschlag mit Phloroglucin und Toluidin oder Anilinnitrat und salpetriger Säure[3]). Alle haben phenolartigen Charakter und reduzieren ammoniakalische Silberlösung.

Rhamnetin kommt an Rhamnose oder Isodulcit gebunden in den Früchten und in der Rinde einer Anzahl von Rhamnusarten vor. Das Methylpentosid selbst wird als Xanthorrhamnin bezeichnet; es ist das „Rhamnin" der älteren Autoren[4]). Die Abspaltung von Zucker stellte GELLATLY[5]) fest, BEREND[6]) identifizierte die Rhamnose unter den Spaltungsprodukten. CH. und G. TANRET[7]) konstatierten, daß aber außer Rhamnose auch noch d-Galaktose abgespalten wird, und zwar gibt ein Äqu. Xanthorhamnin 2 Äquivalente Rhamnose und 1 Äqu. Galaktose. Das an Rhamnetin gebundene Disaccharid (Rhamninose) ist $C_{18}H_{32}O_{11}$. In Rhamnus ist, wie TANRET fand, ein auf Xanthorhamnin wirksames Enzym: Rhamninase vorhanden. Wahrscheinlich enthält die Rhamnusrinde zwei isomere Xanthorhamnine. M. WARD und DUNLOP[8]) hatten schon früher ein Xanthorhamnin spaltendes Enzym (Rhamnase) aus den Rhamnusfrüchten angegeben. Mit der Lokalisation des Xanthorhamnins in den Rindenzellen beschäftigte sich CABANNES[9]). In den Kreuzbeeren fehlt das Xanthorhamnin nach TSCHIRCH[10]); das „Cascarin" aus der nordamerikanischen Sagradarinde (Rh. Purshiana) [LEPRINCE[11])] ist nach PHIPSON[12]) mit Xanthorhamnin identisch. Rhamnetin hat die Zusammen-

1) Vgl. KOSTANECKI u. W. SZABRANSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 2819 (1904). — 2) A. G. PERKIN u. L. PLATE, Chem. News, Vol. LXXI, p. 315 (1895). — 3) Vgl. hierzu WESELSKY, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 216 (1876). — 4) FLEURY, Journ. pharm., Vol. XXVII, p. 666 (1841); KANE, Ann. chim. phys. (3), Tome VIII, p. 380 (1843); BUCHNER, Lieb. Ann., Bd. LXXXVII, p. 218 (1853). — 5) GELLATLY, Chem. Centr., 1858, p. 477. — 6) L. BEREND, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1353 (1878). — 7) CH. u. G. TANRET, Compt. rend., Tome CXXIX, p. 725 (1899); Bull. soc. chim. (3), Tome XXI, p. 1073 (1899); E. VOTOČEK u. V. FRIČ, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 1180. — 8) MARSH. WARD u. J. DUNLOP, Ann. of Bot., Vol. I, p. 1 (1888). — 9) E. CABANNES, Répert. pharm., Tome LII, No. 3 (1896). — 10) TSCHIRCH, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 460 (1900). — 11) LEPRINCE, Compt. rend., Tome CXV, p. 286 (1892). — 12) T. L. PHIPSON, Compt. rend., Tome CXV, p. 474 (1892).

setzung $C_{16}H_{12}O_7$ und ist als Methylquercetin aufzufassen [HERZIG[1]]. Es hat wahrscheinlich die Konstitution:

```
               CO          OH
      OH/\ /\ /\_______/‾‾‾‾\OH
        |  |  ||       \____/
        \/ \/ \/OCH3
       OH   O
```

Über rhamnetinartige Stoffe in den Sennesblättern haben TSCHIRCH und HIEPE[2]) berichtet.

Rhamnazin in Form eines noch nicht dargestellten Glykosides in den Früchten von Rhamn. infectoria, tinctoria, oleoides und anderen vorhanden (auch ein Enzym, welches auf Rhamnazinglykosid einwirkt, ist in den Früchten zugegen) ist ein Quercetindimethylester

```
                 CO          OCH3
           OH/\ /\ /\_______/‾‾‾‾\OH
C17H14O7 =   |  |  ||       \____/      [PERKIN und GELDARD3)].
             \/ \/ \/OCH3
            OH   O
```

Mit alkoholischem Kali behandelt, liefert es seiner Konstitution entsprechend Vanillin und Vanillinsäure.

Rhamnolutin, von TSCHIRCH und POLACCO[4]) aus den Beeren von Rhamn. cathartica angegeben, entspricht der Formel $C_{15}H_{10}O_6$, ist isomer mit Luteolin und Fisetin; es ist wohl ein Tetraoxyflavon, doch konnte die Stellung der OH-Gruppen noch nicht bestimmt werden.

Das Lokain aus der Rinde der chinesischen Rhamn. utilis und chlorophora, welches das färbende Prinzip des Handelsfarbstoffes „Lokao" (Grün) ist, ist seiner chemischen Natur nach noch unbekannt. Nach KAYSER[5]) ist es ein Glykosid von Säurecharakter (Lokaonsäure) $C_{42}H_{48}O_{27}$, welches bei der Hydrolyse Traubenzucker („Lokaose") und Lokansäure $C_{36}H_{36}O_{21}$ gibt.

Quercetin kommt an Zuckerarten gebunden, aber auch als freie Substanz außerordentlich verbreitet im Pflanzenreiche vor, und kann zu den allergewöhnlichsten Befunden bei Pflanzenanalysen gerechnet werden. Die ältesten Befunde beziehen sich auf das Quercetinglykosid der Rinde von Quercus tinctoria Miqu. [CHEVREUL, ROCHLEDER[6]], das Quercitrin, dessen Spaltung in Zucker und Quercetin RIGAUD[7]) auffand. Wahrscheinlich ist auch das Aesculusquercitrin mit dem Eichenquercitrin identisch[8]); auch das „Caryin" aus der Rinde von Carya tomentosa ist nur Quercitrin [SMITH[9]]. Quercitrin enthalten auch die Vitisblätter [NEUBAUER[10]]. Der Zucker des Quercitrin ist Rhamnose. Das Quercetin scheint nicht nur Rhamnoside, sondern auch Glykoside und Mischglykoside zu bilden. Nach MANDELIN[11])

1) J. HERZIG, Monatshefte Chem., Bd. VI, p. 889 (1885); Bd. IX, p. 548 (1888); Bd. X, p. 561 (1889). — 2) TSCHIRCH u. HIEPE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 429 (1900). — 3) A. G. PERKIN u. J. GELDARD, Journ. chem. soc., 1895, Vol I, p. 496; PERKIN u. MARTIN, Proc. chem. soc., 1896—97, p. 139. — 4) TSCHIRCH u. POLACCO, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 466 (1900). — 5) KAYSER, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 3417 (1885). — 6) ROCHLEDER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. XXXIII, p. 565; Bd. LV, p. 46; BOLLEY, Lieb. Ann., Bd. XXXVII, p. 101 (1841). — 7) L. RIGAUD, Lieb. Ann., Bd. XC, p. 283 (1854). — 8) Vgl. R. WACHS, Dissert. Dorpat, 1893; Chem. Centr., 1894, Bd. I, p. 50. — 9) F. R. SMITH, Amer. journ. pharm., Vol. LI, p. 118 (1879). — 10) C. NEUBAUER, Versuchst., Bd. XVI, p. 427 (1873). — 11) K. MANDELIN, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1685 (1883).

ergibt das Violaquercitrin aus Viola tricolor arvensis bei der Spaltung gärungsfähigen Zucker. PERKIN[1]) hält das Violaquercitin für ein Quercetin-Glykorhamnosid; es soll identisch sein mit dem Osycitrin aus Colpoon (Osyris) compressum: $C_{27}H_{30}O_{17}$. Das Myrticolorin $C_{27}H_{28}O_{16}$ aus den Blättern von Eucalyptus macrorhyncha soll nach SMITH[2]) ein Quercetin-Galaktoseester sein. Zu den Quercetinglykosiden zählt auch das Rutin [Rutinsäure der älteren Autoren: [ROCHLEDER und HLASIWETZ, WEISS[3])] in den Blättern von Ruta graveolens, womit nach SCHMIDT[4]) der Stoff aus den Capparisblütenknospen völlig identisch ist. SCHUNCK[5]) identifizierte auch den Farbstoff der Knospen von Sophora japonica (chinesische Gelbbeeren): FOERSTERS[6]) „Sophorin“ mit Rutin; auch Fagopyrum esculentum führt Rutin. WISCHO[7]) nahm an, daß das Quercetin aus Rutin nicht mit dem Eichenquercetin identisch sei, sondern nur isomer; doch handelt es sich nach E. SCHMIDT und WALJASCHKO[8]) um dasselbe Glykosid in Capparis, Sophora und Ruta. Das Sophorarutin liefert nach SCHUNCK 3 Äqu. Rhamnose neben 1 Äqu. Quercetin, während Quercitrin 2 Äqu. Rhamnose auf 1 Äqu. Quercetin ergibt. Quercitrinähnliche Glykoside scheinen sodann bei Ericaceen und Pirolaceen verbreitet zu sein; beschrieben wurde ein „Aseboquercitrin“ aus den Blättern von Andromeda japonica Thunb. [EIJKMAN[9])] ein ähnlicher Stoff aus den Blättern von Arctostaphylos Uva ursi [PERKIN[10])], das „Chimaphilin“ aus nordamerikanischen Chimaphilaarten [PEACOCK[11])]. In Calluna vulgaris fand PERKIN und NEWBURY[12]) Quercetin. Das Globulariacitrin $C_{27}H_{30}O_{16}$ aus den Blättern von Glob. Alypum ergibt nach R. TIEMANN[13]) bei der Spaltung 1 Äqu. Glukose, 1 Äqu. Rhamnose auf 1 Äqu. Quercetin. Von dem Quercetagetin $C_{15}H_{10}O_8$ aus den Blüten von Tagetes patula [LATOUR und MAGNIER DE LA SOURCE; PERKIN[14])] ist die Stellung zum Quercetin noch unsicher. Ein Quercetinglykosid scheint vielleicht hier nicht vorzuliegen.

Freies Quercetin kennt man bereits aus sehr zahlreichen Pflanzen: Rhamnus (Früchte), Hippophaë (Beeren), Rhus Cotinus (Rinde), Malus (Rinde), Prunus spinosa [Blüten: PERKIN[15])], Aesculus (Blätter und Blüten), Cornus (Blüten), Vitis (Blätter), Allium Cepa [Zwiebel: PERKIN und HUMMEL[16])], Podophyllum, Schwielen der Früchte von Rumex obtusifolia[17]), Polygonum Persicaria [HORST[18])], Trifolium repens, Acacia- und Gambirkatechu, Blüten von Crataegus, Blätter von Myrtus Cheken [Che-

1) PERKIN, Journ. chem. Soc., Vol. LXXI, p. 1131 (1897). — 2) H. G. SMITH, Journ. chem. Soc., Vol. LXXIII, p. 697 (1898). — 3) ROCHLEDER u. HLASIWETZ, Lieb. Ann., Bd. LXXXII, p. 197 (1852); Bd. XCVI, p. 123 (1855); WEISS, Berzelius' Jahresber., Bd. XXIII, p. 513 (1844). — 4) E. SCHMIDT, Apoth.-Ztg., 1901, p. 357. — 5) E. SCHUNCK, Chem. News, Vol. LVII, p. 60 (1888); Vol. LXX, p. 303 (1894); Journ. chem. Soc., Vol. LXVII, p. 30 (1895, I). — 6) P. FOERSTER, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 214 (1882). — 7) F. WISCHO, Pharm. Post, Bd. XXIX, p. 333 (1896). — 8) E. SCHMIDT u. WALJASCHKO, Apoth.-Ztg., Bd. XVI, p. 357 (1901); SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXLII, p. 210 (1904); N. WALJASCHKO, ibid., p. 225; D. H. BRAUNS, ibid., p. 547, 556, 561 (1904). — 9) EIJKMAN, Rév. trav. chim. Pays-Bas, Tome II, p. 201 (1883). — 10) PERKIN, Proc. chem. Soc., 1897/98, No. 193, p. 104; 1900, Bd. XVI, p. 46. — 11) PEACOCK, Amer. journ. pharm., 1892, p. 295. — 12) A. G. PERKIN u. F. G. NEWBURY, Proc. chem. Soc., Vol. XV, p. 179 (1899); PERKIN u. L. H. HORSFALL, ibid., Vol. XVI, p. 182 (1900). — 13) R. TIEMANN, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 289 (1903). — 14) LATOUR u. MAGNIER DE LA SOURCE, Bull. soc. chim., Tome XXVIII, p. 337 (1877); PERKIN, Proc. chem. Soc., Vol. XVIII, p. 75 (1902). — 15) PERKIN u. PHIPPS, Proc. chem. Soc., Bd. XIX, p. 284 (1903). — 16) PERKIN u. HUMMEL, Journ. chem. Soc., Vol. LXIX, p. 1295, 1556 (1896). — 17) A. G. PERKIN, Journ. chem. Soc., Vol. LXXI, p. 1194 (1897). — 18) P. HORST, Chem.-Ztg., 1901, p. 1055.

kenitin: WEISS[1])], Blätter von Ailanthus [PERKIN und WOOD[2])] und andere mehr. Die Sicherstellung der Quercetinformel als $C_{15}H_{10}O_7$ verdanken wir HERZIG[3]). Quercetin hat die typischen Eigenschaften der pflanzlichen Oxyflavone: ist ein gelbes, in Wasser unlösliches Kristallpulver, die Lösungen in Alkalien dunkeln an der Luft nach, Eisenchlorid erzeugt grüne Färbung, ammoniakalisches $AgNO_3$ wird schon in der Kälte reduziert; mit alkoholischer KOH gekocht, gibt es Phloroglucin und Protokatechusäure. Die Konstitutionsformel ist:

O, OH, OH, OH, OH, OH, CO [Strukturformel] [KOSTANECKI[4])].

Auch die Synthese von Quercetin ist bereits geglückt[5]).

Quercetin-methyläther fanden PERKIN und WOOD[2]) in Tamarix africana und gallica. In den Blüten von Butea frondosa finden sich zwei isomere Substanzen, das farblose Butin $C_{15}H_{12}O_5$ und das gelbe Butein [HUMMEL, PERKIN[6]). Butein entspricht wahrscheinlich der Formel:

CH, OH·C, C·OH, HC, C·CO·CH = CH·C, CH, CH — C(OH), HC, C(OH), CH, CH [Strukturformel]

während dem vom Flavanon abzuleitenden Butin das Schema

O, OH, OH, CH—, OH, CH_2, CO [Strukturformel]

zukommen dürfte. Der glykosidische Farbstoff der Blüten von Gossypium herbaceum liefert nach PERKIN[7]) das quercetinartige OCH_3-freie Gossypetin $C_{16}H_{12}O_8$ als Spaltungsprodukt. Näheres ist über diese Stoffe nicht bekannt.

Isorhamnetin neben Quercetin in den Blüten von Cheiranthus Cheiri ist nach PERKIN und HUMMEL[8]) ein dem Rhamnetin isomerer Quercetinmonomethylester:

Rhamnetin: O, OH, OH, OH, OCH_3, OH, CO [Strukturformel]

Isorhamnetin: O, OCH_3, OH, OH, OH, OH, CO [Strukturformel]

1) WEISS, Arch. Pharm. (3), Bd. XXVI, p. 665. — 2) PERKIN u. WOOD, Proc. chem. Soc., 1897/98, No. 193, p. 104. — 3) HERZIG, Monatshefte Chem., Bd. V, p. 72 (1884), Bd. VI, p. 863; Bd. XII, p. 172; Bd. IX, p. 537, 548; Bd. XIV, p. 39; Bd. XV, p. 683 (1895); Bd. XVI, p. 312; Bd. XVII, p. 421 (1896). — 4) KOSTANECKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 2901 (1893). — 5) KOSTANECKI, V. LAMPE u. J. TAMBOR, ibid., Bd. XXXVII, p. 1402 (1904). — 6) HUMMEL u. CAVALLO, Proc. chem. Soc., 1894, p. 11; Chem. News, Vol. LXIX, p. 71 (1894); HUMMEL u. PERKIN, Proc. chem. Soc., Vol. XIX, p. 134 (1903); A. G. PERKIN, ibid., Vol. XX, p. 169 (1904). — 7) PERKIN, Journ. chem. Soc., 1899, p. 825; Proc. chem. Soc., Vol. XV, p. 161 (1899). — 8) PERKIN u. HUMMEL, Chem. News, Vol. LXXIV, p. 278 (1896).

Es kommt nach PERKIN und PILGRIM[1]) neben Quercetin auch in den Blüten von Delphinium Zalil vor.

Chrysin, ein in den Knospen verschiedener Populusarten aufgefundenes Flavonderivat [HALLWACHS, PICCARD[2])], $C_{15}H_{10}O_4$, war der erste durch KOSTANECKI[3]) in seiner Konstitution aufgeklärte und auch synthetisch erhaltene Flavonabkömmling. Das Tektochrysin, ein Methylderivat des Chrysins, kommt gemeinsam mit Chrysin in Pappelknospen vor und wurde ebenfalls künstlich hergestellt. Die Konstitution des Chrysins ist:

O H H
OH C H
CH H H
OH CO

Apigenin, ein in Form des Apiin genannten Glykosides in vielen Umbelliferen enthalten [BRACONNOT, PLANTA und WALLACE, LINDENBORN[4])], ist ein Hydroxyderivat des Chrysin [PERKIN[5])]. Bei der Hydrolyse liefert Apiin 2 Äqu. Zucker; da neueren Untersuchungen von VONGERICHTEN[6]) zufolge dabei Pentose entsteht („Apiose"), wäre die ältere Formel des Apiin $C_{27}H_{32}O_{16}$ abzuändern in $C_{26}H_{28}O_{14}$. Durch die Synthese des Apigenin durch CZAJKOWSKI, KOSTANECKI und TAMBOR[7]) ist der Beweis erbracht, daß diese Substanz wirklich das 1-, 3-, 4'-Trioxyflavon ist:

O
OH OH
CH
OH CO

Die Konstitution des Apigeninglykosides selbst würde nach VONGERICHTEN[8]) sein:

O
$C_{12}H_{21}O_{10} \cdot O$— OH
OH CO

wobei die Formel des Disaccharids den neueren Untersuchungen entsprechend zu ändern wäre. Apiin scheidet sich auch aus relativ verdünnten wässerigen oder alkoholischen Lösungen beim Erkalten als kolloidale gallertartige Masse aus; es ist aber kristallisierbar. VONGERICHTEN[9]) hat auf die interessanten chemischen Beziehungen dieses

1) PERKIN u. PILGRIM, Proc. chem. Soc., 1897/98, No. 190, p. 56. — 2) HALLWACHS, Lieb. Ann., Bd. CI, p. 372 (1857); J. PICCARD, Ber. chem. Ges., Bd. VI, p. 884 (1873); Bd. VII, p. 888 (1874); Bd. X, p. 177 (1877). — 3) ST. V. KOSTANECKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 2901 (1893); Bd. XXXII, p. 2448 (1899); Bd. XXXVII, p 3167 (1904). — 4) H. BRACONNOT, Ann. chim. phys. (3), Tome IX, p. 250 (1843); v. PLANTA u. WALLACE, Lieb. Ann., Bd. LXXIV, p. 262 (1850); A. LINDENBORN, Dissert. Würzburg, 1867; Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 928. — 5) PERKIN, Journ. chem. Soc., Vol. LXXI, p. 805 (1897); Vol. LXXII, p. 666 (1898); Proc. chem. Soc., Vol. XVI, p. 44 (1900). — 6) E. VONGERICHTEN, Lieb. Ann., Bd. CCCXVIII, p. 121 (1901). — 7) CZAJKOWSKI, KOSTANECKI u. TAMBOR, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 1988 (1900); M. BREGER u. KOSTANECKI, ibid., Bd. XXXVIII, p. 931 (1905). — 8) VONGERICHTEN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2334 (1900). — 9) VONGERICHTEN, ibid., p. 2904; CONTI u. TESTONI, Gazz. chim. ital., Vol. XXXI (I), p. 73 (1900).

Glykosides zu den Stoffen des ätherischen Petersilienöls näher hingewiesen. Apiinartige Stoffe fand PERKIN [1]) im Holze von Vitex litoralis: Vitexin $C_{21}H_{20}O_{10}$ und Homovitexin $C_{16}H_{16}O_7$ oder $C_{18}H_{18}O_8$. Vitexin ist vielleicht ebenfalls ein Apigeninglykosid.

Luteolin, die schon von CHEVREUL [2]) dargestellte Färbesubstanz der Reseda Luteola, ist nach den Erfahrungen von FLEISCHER, FROMM, DILLER und KOSTANECKI [3]) auch mit dem „Digitoflavon" der Digitalis purpurea-Blätter identisch. Es ist isomer mit dem Fisetin [HERZIG [4])] und besitzt nach PERKIN [5]) die Konstitution:

```
        O         OH
OH/\/\        /‾‾‾‾\
  | | |------<      >OH   [C15H10O6]
  \/\/          \____/
  OH CO
```

welche durch die Synthese KOSTANECKIS [6]) bestätigt ist. Quercetin ist also ein Hydroxyluteolin. Luteolin ist nach PERKIN und NEWBURY [7]) auch in Genista tinctoria enthalten, neben einem zweiten Farbstoffe, dem Genistein $C_{14}H_{10}O_5$, welches als Trioxyflavonderivat aufzufassen ist.

Myricetin, das Flavonderivat der Rinde von Myrica Nagi: $C_{15}H_{10}O_8$ [PERKIN und HUMMEL [8])] ist ein Oxyquercetin der Konstitution:

```
        O         OH
OH/\/\        /‾‾‾‾\
  | | |------<      >OH
  \/\/ OH       \____/
  OH CO           OH
```

Die Substanz wurde durch PERKIN und ALLEN [9]) auch in Terebinthaceen gefunden: in Pistacia Lentiscus und im venetianischen und sizilianischen Sumach (Rhus cotinus). Wahrscheinlich ist sie noch weiter verbreitet. Der Formel nach könnte auch das oben erwähnte Quercetagetin ein Oxyquercetin sein.

Skutellarin, durch TAKAKASHI [10]) in der Wurzel der japanischen Scutellaria lanceolaria entdeckt, ist wohl identisch mit der später von MOLISCH und GOLDSCHMIEDT [11]) bei allen Scutellarien, Galeopsis- und Teucriumarten nachgewiesenen Substanz. Sie ist besonders in den Epidermiszellen der Blätter sehr reichlich enthalten. Es ist das Skutellarin eine Verbindung der Formel $C_{21}H_{20}O_{12} + 2^1/_2 H_2O$, welche in Eisessig gelöst ein Schwefelsäureadditionsprodukt herstellen läßt. Letzteres liefert

1) PERKIN, Journ. chem. Soc., 1898, p. 1019; Proc. chem. Soc., Vol. XVI, p. 44 (1900). — 2) CHEVREUL, Schweigg. Journ., Bd. LIX, p. 366 (1830); E. MOLDENHAWER, Lieb. Ann., Bd. C, p. 180 (1856). — 3) F. FLEISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 1184 (1899); FROMM, ibid., p. 1184; E. DILLER u. KOSTANECKI, ibid., Bd. XXXIV, p. 1453 (1901). Über den Farbstoff von Digital. lutea: ADRIAN u. TRILLAT, Compt. rend., Tome CXXIX, p. 889 (1900). — 4) HERZIG, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 1013 (1896); ROCHLEDER u. BREUER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LIV (II), p. 127 (1866). — 5) PERKIN, Journ. chem. Soc., Vol. LXIX, p. 206 (1896); Chem. News, Vol. LXXIII, p. 252 (1896); Proc. chem. Soc., Vol. XV, p. 242 (1900); Vol. XVI, p. 181 (1900). — 6) KOSTANECKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 3410 (1900); Bd. XXXIV, p. 1449 (1901); Bd. XXXVII, p. 2625 (1904). — 7) S. Anm. 12, p. 517. — 8) PERKIN u. HUMMEL, Journ. chem. Soc., Vol. LXIX, p. 1287 (1896); Vol. LXXXI, p. 203 (1902). — 9) PERKIN u. ALLEN, Chem. News, Vol. LXXIV, p. 120 (1896); Proc. chem. Soc., 1897/98, No. 193, p. 104; Vol. XVIII, p. 11 (1902); PERKIN, ibid., 1898/99, p. 183. — 10) D. TAKAKASHI, Chem. Centr., 1889, Bd. II, p. 100. — 11) H. MOLISCH u. G. GOLDSCHMIEDT, Monatshefte Chem., Bd. XXII, p. 679 (1901).

mit Wasser zerlegt Skutellarein $C_{15}H_{10}O_6$ mit der wahrscheinlichen Konstitution:

OH, O, OH, OH, OH CO — oder — OH, O, OH, OH, OH CO

Ein Luteolin-methyläther, als Glykosid an ein Disaccharid gebunden, wurde von VONGERICHTEN[1][2]) aus dem Petroselinumkraut angegeben. Das zugrundeliegende Flavonderivat ist Oxyapigeninmethylester:

OH, O, OH, OCH_3, CH, OH CO

Fisetin, in älterer Zeit für identisch mit dem Quercetin gehalten, findet sich als Rhamnoseverbindung, von CHEVREUL „Fustin" genannt, im Kernholze von Rhus Cotinus, aber nach PERKIN[3]) auch in verschiedenen anderen Anacardiaceenhölzern: Schinopsis Balansae Engl. und Sch. Lorentzii (Gris.) Engl. („Quebracho colorado"), im Kernholz der australischen Rhus rhodanthema frei und als Glykosid [PERKIN[4])]; nach HILL[5]) auch in den Blüten von Butea frondosa. Fisetin wurde von J. SCHMID[6]) von Quercetin scharf unterschieden; es ist ein Isomeres zum Luteolin und unterscheidet sich vom Quercetin nach KOSTANECKI und TAMBOR[7]) dadurch, daß es statt eines Phloroglucinkernes einen Resorcinkern enthält.

Fisetin ist:

OH, O, OH, OH, OH, CO $[C_{15}H_{10}O_6]$

KOSTANECKI[8]) gelang auch die Synthese des Fisetins.

Morin imbibiert ähnlich wie das Fisetin im Fisetholze die Zellmembranen im Holze von Chlorophora tinctoria (L.) Gaud. = Maclura tinctoria Nutt. und von Artocarpus integrifolia [CHEVREUL 1830, PERKIN[9])]. Seine Formel ist der Quercetinformel isomer: $C_{15}H_{10}O_7$ [BENEDIKT und HAZURA; PERKIN und PATE[10])]. Seine Konstitution ist nach BABLICH und PERKIN[11])]:

---

1) S. Anm. 6, p. 519. — 2) S. Anm. 8, p. 519. — 3) PERKIN u. GUNNELL, Chem. News, Vol. LXXIV, p. 120 (1896); PERKIN, Journ. chem. Soc., Vol. LXXI, p. 1194 (1897). — 4) S. Anm. 17, p. 517. — 5) E. G. HILL, Proc. chem. Soc., Vol. XIX, p. 133 (1903); von PERKIN und HUMMEL, Journ. Chem. Soc., Vol. LXXXV, p. 1459 (1904) bezweifelt. — 6) JAK. SCHMID, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 1734 (1886). — 7) KOSTANECKI u. TAMBOR, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 2302 (1895); HERZIG, Monatshefte Chem., Bd. XIV, p. 39 (1893). — 8) ST. v. KOSTANECKI, V. LAMPE u. J. TAMBOR, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 784 (1904). — 9) CHEVREUL, Journ. chim. méd., Tome VI, p. 158; PERKIN u. COPE, Journ. Amer. chem. Soc., Vol. LXVII, p. 937 (1895). — 10) BENEDIKT u. HAZURA, Monatshefte Chem., Bd. V, p. 667 (1884). — 11) H. BABLICH u. PERKIN, Journ. chem. Soc., Vol. LXIX, p. 792 (1896); Chem. News, Vol. LXXIII, p. 253 (1896); J. HERZIG, Monatshefte Chem., Bd. XVIII, p. 700 (1898).

```
              O        OH
      OH/\/\——————<  >OH
        |  |  ||
         \/ \/ OH
        OH  CO
```

Dementsprechend gibt es bei der Kalischmelze (2,4)-Dioxybenzoësäure und nicht Protokatechusäure.

Ein Begleitstoff des Morins, welches jedoch den eigentlichen Farbstoff des Kubagelbholzes darstellt, ist das Maclurin oder Moringerbsäure [WAGNER, HLASIWETZ und PFAUNDLER, BENEDICT[1])]. Diese Substanz scheint aber nicht so in den Holzzellmembranen als in den Inhaltsmassen der Holzparenchym- und Markstrahlzellen vorzukommen. Die nur schwach gelb gefärbte Substanz entspricht der Formel $C_{13}H_{10}O_6$ und hat nach den Arbeiten von KÖNIG und KOSTANECKI und CIAMICIAN und SILBER[2]) die Konstitution:

```
           COH  CH
    CO—<          >C·OH
    C      C·OH CH
CH     CH
CH      C·OH
   C·OH
```

Über Beziehungen dieser durch ihren Ketoncharakter mit den Spaltungsstoffen von Xanthonderivaten vielleicht verwandten Substanz zu den Flavonen ist jedoch noch nichts festgestellt worden. Das Cyanomaclurin $C_{18}H_{12}O_6$ oder $C_{15}H_{12}O_6$, im Holze von Artocarpus integrifolia durch PERKINS und COPE[3]) aufgefunden, dessen alkalische Lösungen an der Luft sich blau, grün, dann braun färben, ist kein Glykosid; es liefert beim Schmelzen mit Kali wahrscheinlich Methyldioxybenzoësäure.

Kämpferid ist der von BRANDES[4]) 1839 aus dem Rhizom von Alpinia officinarum abgeschiedene Flavonstoff. JAHNS[5]) zeigte, daß das BRANDESsche Kämpferid noch einen zweiten ähnlichen Stoff, das Galangin, enthält; die dritte von JAHNS unterschiedene Substanz, das „Alpinin", läßt sich nach TESTONI[6]) nicht aufrecht halten, doch fand TESTONI auch Galangin-methylester im Alpiniarhizom auf. Kämpferid ist der Methylester des gleichfalls nativ vorkommenden Kämpferol $C_{15}H_{10}O_6$. PERKIN und WILKINSON[7]) fanden das Kämpferol in den Blüten von Delphinium Consolida auf, ferner neben Quercetin in den Blüten von Prunus spinosa, und auch im Java-Indigo ist nach PERKIN[8]) Kämpferol enthalten. Ferner liefert auch das von ZWENGER und DRONKE[9]) in den Blüten von Robinia pseudacacia gefundene und ursprünglich für

1) R. WAGNER, Journ. prakt. Chem., Bd. LI, p. 82; Bd. LII, p. 449; HLASIWETZ u. PFAUNDLER, ibid., Bd. XC, p. 445; Bd. XCIV, p. 65; Lieb. Ann., Bd. CXXVII, p. 352. — 2) KÖNIG u. KOSTANECKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 1994 (1894); CIAMICIAN u. SILBER, ibid., Bd. XXVII, p. 1627; Bd. XXVIII, p. 1393 (1895). — 3) PERKIN u. COPE, Journ. Amer. chem. Soc., Vol. LXVII, p. 937 (1895). — 4) BRANDES, Lieb. Ann., Bd. XVIII, p. 81 (1839). — 5) E. JAHNS, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 2807 (1881); ibid., p. 2385. — 6) G. TESTONI, Gazz. chim. ital., Vol. XXX (II), p. 327 (1900). — 7) PERKIN u. WILKINSON, Journ. chem. Soc., Vol. LXXXI, p. 585 (1902); Proc. chem. Soc., Vol. XVI, p. 182 (1900). — 8) A. G. PERKIN, Proc. chem. Soc., Vol. XX, p. 172 (1904). — 9) ZWENGER u. DRONKE, Lieb. Ann., Suppl.-Bd. I, p. 257 (1861).

Quercitrin erklärte Glykosid Robinin $C_{33}H_{40}O_{19}$ [PERKIN, SCHMIDT [1])], ein vielleicht mit Kämpferol verwandtes Spaltungsprodukt, das Robigenin $C_{15}H_{10}O_6 + H_2O$ [SCHMIDT [2])] neben 2 Äqu. Rhamnose und 1 Äqu. Galaktose (Rhamninose) [WALJASCHKO [3])]. Kämpferid ist $C_{16}H_{12}O_6$ und hat nach den Untersuchungen von KOSTANECKI [4]) und TESTONI die Konstitution eines 1,3-Dioxy-4'-methoxyflavons:

O
OH — — OCH_3
OH
OH CO

Kämpferol ist:

OH — — OH
OH
OH

Das Galangin $C_{15}H_{10}O_5$ entspricht dem Schema:

O
OH
OH
OH CO

und Galanginmethylester wahrscheinlich:

O
OH
OCH_3
OH CO

Auch Galangin ist synthetisch dargestellt [5]).

Hämatoxylin, ein farbloser kristallinischer Stoff, bisher nur im Kernholze von Haematoxylon campechianum nachgewiesen [1812 CHEVREUL, ERDMANN, PREISSER [6])], welcher sehr leicht durch Oxydation in das dunkelrot gefärbte Hämatein übergeht. Es entspricht der Formel $C_{16}H_{14}O_6 + 3H_2O$ und erinnert in seinen Reaktionen an die Flavonderivate. Dem Hämatoxylin steht sehr nahe das

Brasilin, der Farbstoff des Kernholzes von Caesalpiniaarten: C. echinata (Fernambukholz), C. Sappan, gleichfalls von CHEVREUL entdeckt. Es liefert bei Oxydation das kirschrot gefärbte Brasilein. Brasilin ist $C_{16}H_{14}O_5$; Brasilein $C_{16}H_{12}O_5 + H_2O$. In neuerer Zeit führten das Verhalten des Hämatoxylin und Brasilin in der Kalischmelze und andere Reaktionen dieser Substanzen HERZIG [7]), sowie PERKIN und GILBODY [8]) zu der Ansicht, daß die beiden Stoffe mit den Flavonderivaten zusammenhängen, und man neigte sich zur Meinung, daß die Chromogene zum Hämatein und Brasilin im Verhältnisse von sekundären Alkoholen zu Ketonen stehen:

---

1) PERKIN, Proc. chem. Soc., Vol. XVII, p. 87 (1901); Journ. chem. Soc., Vol. LXXXI, p. 473 (1902); E. SCHMIDT, Apothek.-Ztg., Bd. XVI, p. 357 (1901). — 2) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXLII, p. 210 (1904). — 3) N. WALJASCHKO, Chem. Centr., 1904, Bd. I, p. 1609. — 4) F. HERSTEIN u. KOSTANECKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 318 (1899); CIAMICIAN u. SILBER, ibid., p. 861, 995 (1899). Synthese: KOSTANECKI, LAMPE u. TAMBOR, ibid., Bd. XXXVII, p. 2096 (1904). — 5) ST. v. KOSTANECKI, LAMPE u. TAMBOR, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 2803 (1904). — 6) CHEVREUL, Ann. chim., Tome LXVI, p. 225 (1808); Tome LXXXI, p. 128 (1812); Tome LXXXII, p. 53, 126; O. L. ERDMANN, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVI, p. 193 (1842); PREISSER, Berzelius' Jahresber., Bd. XXIV, p. 508 (1845). — 7) J. HERZIG, Monatshefte Chem., Bd. XI, XV, XVI, p. 906 (1895); Bd. XIX, p. 738 (1899); Bd. XX, p. 461 (1900); HERZIG u. POLLAK, ibid., Bd. XXII, p. 207 (1901); Bd. XXIII, p. 165 (1902); Bd. XXV, p. 871 (1904); Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 2319, 3713, 3951 (1903); Bd. XXXVII, p. 631 (1904). — 8) A. W. GILBODY u. PERKINS, Proc. chem. Soc., Vol. XV, p. 27, 75, 241 (1899); Vol. XVI, p. 105 (1900); Vol. XVII, p. 257 (1901); Journ. chem. Soc., Vol. LXXIX, p. 1396 (1902); PERKIN u. YATES, Journ. chem. Soc., Vol. LXXXI, p. 235 (1902); Proc. chem. Soc., Vol. XVIII, p. 147 (1902); Journ. chem. Soc., Vol. LXXXI, p. 1008, 1040, 1057 (1902); PERKINS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 2946 (1902); Bd. XXXVI, p. 840 (1903).

Brasilin: $C_{16}H_{14}O_5 - H_2 = C_{16}H_{12}O_5$ Brasilein
Hämatoxylin: $C_{16}H_{14}O_6 - H_2 = C_{16}H_{12}O_6$ Hämatein

In der Kalischmelze liefert Brasilin Resorcin und Protokatechusäure, während das Hämatoxylin statt Resorcin Pyrogallol ergibt. PERKIN stellte für das Hämatoxylin und Brasilin folgende Formeln auf:

Brasilin

O
OH CH OH
CH OH
CHOH CH_2

Hämatoxylin

OH O
OH CH OH
CH OH
CHOH CH_2

wozu Brasilein und Hämatein als Ketone gehören:

O
OH CH OH
CH OH
CO CH_2
Brasilein

OH O
OH CH OH
CH OH
CO CH_2
Hämatein

Erwähnt sei, daß HERZIG auch die Rückverwandlung von Brasilein zu Brasilin gelungen ist. Von Bedeutung für die PERKINschen Formeln, bezüglich deren näheren Begründung auf die Originalarbeiten dieses Forschers verwiesen werden muß, ist, daß es gelingt, das Brasilin in Fisetol, ein Spaltungsprodukt des Fisetin, überzuführen. Fisetin und Brasilin zeigen in der Tat unter Benutzung der PERKINschen Formel Analogien:

Fisetin

O
OH C OH
C·OH OH
CO

Brasilein

O
OH CH OH
CH OH
CO CH_2

KOSTANECKI [1]) und seine Mitarbeiter haben die Konstitution des Brasilin und Hämatoxylin in anderer Weise aufgefaßt. Brasilin wäre dieser Ansicht nach zu schreiben:

O
OH CH
C·OH
CH
|
CH_2 OH
OH

und das Brasilein wäre als ein zugehöriges Chinon der Form:

---

1) FEUERSTEIN u. KOSTANECKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 1024 (1899); Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 133, 606; KOSTANECKI u. LAMPE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 1667 (1902); BOLLINA, KOSTANECKI u. TAMBOR, ibid., p. 1675; KOSTANECKI u. PAUL, ibid., p. 2608, 4285; K. u. LLOYD, ibid., Bd. XXXVI, p. 2193 (1903); K. u. ROST, ibid., p. 2202.

O = CH
C·OH
CH
|
CH_2 OH
OH

aufzufassen.

Hämatoxylin wäre:

OH O
OH CH
C·OH
CH
|
$CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2[3,4]$

Hämatein:

OH O
O = CH
C·OH
OH
|
$CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2[3,4]$

Die Gruppierung

O
CH
CH,
CH
|
$CH_2 \cdot C_6H_5$

Benzylchromen, schlagen KOSTANECKI und ROST vor, als die Stammgruppe des Brasilin und Hämatoxylins mit dem Namen „Rufen" zu belegen.

Den beiden vorgenannten Farbstoffen scheint das Phönin aus dem Kernholze der Copaifera bracteata (Purpurholz, 2 Proz. Ausbeute) nahezustehen [KLEEREKOPER[1])]. Es hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}O_7$, besitzt Ähnlichkeiten mit Flavonderivaten. Vielleicht ist es von der Konstitution:

O
OH OH
OH
CH
|
COOH

Es bildet farblose Kristalle, welche in der Luft, noch schneller in leicht alkalischer Lösung, violett und braun gefärbt werden.

Ganz unbestimmt muß noch die Stellung der roten Pigmente aus dem Kernholze von Pterocarpus santalinus bleiben. Man unterscheidet das Santalin [PELLETIER[2])] und das gut kristallisierbare Pterocarpin $C_{10}H_8O_3$ und Homopterocarpin, dessen Homologon: $C_{12}H_{12}O_3$[3]). Santalin soll sein $C_{15}H_{14}O_5$.

Lotoflavin, der Paarling des Nitrilglykosides aus Lotus arabicus [DUNSTAN und HENRY[4]) vgl. p. 258] wird aus seiner Verbindung mit

---

1) E. KLEEREKOPER, Neederl. Tijdschr. Pharm., Vol. XIII, p. 245, 284, 303 (1901). — 2) PELLETIER, Ann. chim. phys. (2), Vol. LI, p. 193 (1832); L. MEYER, Arch. Pharm. (2), Bd. LV, p. 285; Bd. LVI, p. 41. — 3) P. CAZENEUVE u. L. HUGOUNENQ, Compt. rend., Tome CIV, p. 1722 (1887); Tome CVII, p. 737 (1888). — 4) W. R. DUNSTAN u. HENRY, Proc. Roy. Soc., Tome LXVII, p. 224; Tome LXVIII, p. 374; Chem. News, Vol. LXXXIV, p. 26 (1901).

Maltosecyanhydrin durch das in der Pflanze vorhandene Enzym Lotase frei gemacht. Lotoflavin $C_{15}H_{10}O_6$ ist ein Isomeres von Luteolin und Fisetin:

O OH
OH ... OH;
OH CO

es liefert in der Kalischmelze Phloroglucin und β-Resorcylsäure. Die Konstitution des Lotusglykosides selbst (Lotusin) ist:

$C_{11}H_{21}O_{10}$—CH—O ... OH
CN
O OH
OH CO

Scoparin, der Farbstoff aus Cytisus (Sarothamnus) scoparius, von STENHOUSE[1]) entdeckt und durch GOLDSCHMIEDT und HEMMELMAYR[2]) näher studiert, ist nach PERKIN[3]) mit dem Vitexin nahe verwandt und wahrscheinlich ein Methoxy-Vitexin.

Flavonderivate dürften wohl auch noch sein die von WARDEN und HESSE[4]) studierten quercitrinartigen Bestandteile der Cocablätter (Cocaflavin, Cocacitrin); das als Glykosid [Thujin: ROCHLEDER und KAWALIER[5])] im Laub von Thuja occidentalis vorkommende Thuigenin $C_{14}H_{12}O_7$; das Acacetin $C_{16}H_{12}O_5$ aus dem Laube von Robinia Pseudacacia [PERKIN[6])]; vielleicht auch der Spaltungsstoff des von SCHLAGDENHAUFFEN und REEB[7]) aus den Blättern und Samen von Cheiranthus Cheiri erhaltenen giftigen Glykosides Cheiranthin; das Mangostin $C_{20}H_{22}O_5$ aus den Fruchtschalen von Garcinia Mangostana [SCHMID, LIECHTI[8])]; das von PERKIN und BRIGGS[9]) aus dem Holze der Jacaranda ovalifolia angegebene Jacarandin $C_{14}H_{12}O_5$, vielleicht auch der Farbstoff des Holzes von Tecoma radicans: Tecomin [LEE[10])] und der Farbstoff der Blätter von Bignonia Chica [BOUSSINGAULT[11])]; ferner das Ilixanthin aus den Blättern der Ilex Aquifolium [MOLDENHAWER[12])], endlich auch die von GRESHOFF[13]) beschriebenen Rindenfarbstoffe: der gelbe Harzfarbstoff $C_{14}H_{18}O_5$ oder $C_{14}H_{11}O_4$ aus der Rinde von Ochna alboserrata Engl., und das Fagaragelb $C_{20}H_{20}O_9$ aus der Rinde einer Fagara(Zanthoxylon)-Art. Nach dem reaktionellen Verhalten des von DRAGGENDORFF und PODWYSSOTZKY[14]) aus dem Mutterkornsklerotium gewonnenen Skleroxanthin, angeblich $C_7H_7O_3$, ist es

1) STENHOUSE, Lieb. Annal., Bd. LXXVIII, p. 1 (1851). — 2) G. GOLDSCHMIEDT u. F. v. HEMMELMAYR, Monatshefte Chem., Bd. XIV, p. 202 (1893); Bd. XV, p. 316. — 3) PERKIN, Proc. chem. Soc., Tome XV, p. 123 (1899). — 4) C. J. WARDEN, Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 893; O. HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. LXVI, p. 401 (1902). — 5) ROCHLEDER u. KAWALIER, Journ. prakt. Chem., Bd. LXXIV, p. 8. — 6) PERKIN, Proc. chem. Soc., Tome XVI, p. 46 (1900). — 7) SCHLAGDENHAUFFEN u. REEB, Journ. de pharm. Elsaß-Lothr., 1896, No. 7; M. REEB, Arch. exp. Path., Bd. XLI, p. 302 (1898). — 8) W. SCHMID, Lieb. Ann., Bd. XCIII, p. 83 (1855); LIECHTI, Arch Pharm., Bd. CCXXIX, p. 426 (1891); R. COMBS, Pharm. Rev., Tome XV, No. 5 (1897). — 9) A. G. PERKIN u. S. H. BRIGGS, Proc. chem. Soc., Vol. XVIII, p. 11 (1902); Journ. chem. Soc., Vol. LXXXI, p. 210 (1902). — 10) T. H. LEE, Proc. chem. Soc., Vol. XVII, p. 4 (1901). — 11) BOUSSINGAULT, Ann. chim. phys. (2), Tome XXVII, p. 315 (1824). — 12) F. MOLDENHAWER, Lieb. Ann., Bd. CII, p. 346 (1857). — 13) M. GRESHOFF, Notizblatt kgl. botan. Garten. Berlin 1900, No. 22. — 14) DRAGGENDORFF u. PODWYSSOTZKY, Arch. exper. Pathol., Bd. VI, p. 172, (1876).

nicht ausgeschlossen, daß auch dieser Stoff ein Flavonderivat ist; von Pilzen ist aber sonst kein Oxyflavon bekannt geworden. Im Anhange zu den Flavonderivaten seien auch die Substanzen des Rhizoms der Podophyllumarten erwähnt. PODWYSSOTZKY[1]) fand bei Podophyllum peltatum außer Quercetin, in dem früher als „Podophyllin" bezeichneten Rohpräparat das kristallisierbare Pikropodophyllin, die amorphe Podophyllinsäure und das Podophyllotoxin. Podophyllum Emodi weist nach UMNEY[2]) dieselben Bestandteile in anderen quantitativen Verhältnissen auf. Auch nach den Untersuchungen von DUNSTAN und HENRY[3]) ist in den Rhizomen aller Podophyllumarten der Hauptbestandteil das Podophyllotoxin $C_{15}H_{14}O_6$; mit Alkali erhitzt gibt dasselbe Podophyllsäure $C_{15}H_{16}O_7$. Das Pikropodophyllin ist wahrscheinlich das Lakton dieser Säure. Podophyllsäure ist die Oxykarbonsäure des Dimethoxy-Methylphenylhydro-γ-pyrons:

Podophyllinsäure:

```
      O        OCH3
COOH/\______/‾‾‾‾‾\CH3
    |  |    \_____/
 OH \/       OCH3
     CO
```

Pikropodophyllin wäre:

```
     O        OCH3
COO/\______/‾‾‾‾‾\CH3
  | |  |    \_____/
  |_ \/      OCH3
     CO
```

Der gelbe Farbstoff des Rhizoms der Curcumaarten und vielleicht auch anderer Zingiberaceen, das Curcumin, welches DAUBE[4]) zuerst kristallinisch dargestellt hat, hat wohl in seiner Formel $C_{14}H_{14}O_4$ einige Ähnlichkeit mit der Zusammensetzung von Flavonderivaten, gehört aber nicht unter dieselben. JACKSON und MENKE[5]) nehmen für das Curcumin als Konstitutionsschema an:

```
CH · C5H5 · COOH
 /\
|  |
 \/ OCH3
 OH
```

Es liefert bei unvollständiger Oxydation mit Kaliumpermanganat Vanillin. Doch soll die Curcuminformel nach CIAMICIAN und SIEBER[6]) $C_{21}H_{20}O_6$ geschrieben werden, worin 2 OH und 2 OCH_3 anzunehmen sind. Die rotbraune Reaktion des Farbstoffes mit Alkalien ist bekannt. Das Turmerol aus der Curcumawurzel ist nach JACKSON und WARREN[7]) $C_{13}H_{18}O$ oder $C_{14}H_{20}O$; mit HNO_3 oxydiert gibt es Toluylsäure, mit Kaliumbichromat Terephthalsäure. Nicht näher gekannt sind ferner das kristallinische Flemingin, der Farbstoff der Fruchtdrüsen von Flemingia congesta: $C_{12}H_{12}O_3$, dem etwas Homoflemingin beigemengt ist; es kommt auch in den „Waras"-Früchten von Fl. Grahamiana W. und A. vor

---

1) V. PODWYSSOTZKY, Arch. exp. Path., Bd. XIII, p. 29 (1880). — 2) J. C. UMNEY, Pharm. Journ. Tr., 1892, p. 207. — 3) W. R. DUNSTAN u. HENRY, Proc. chem. Soc., 1897/98, No. 189, p. 42; Journ. chem. Soc., Vol. LXXIII, p. 209 (1898); Just bot. Jahresber., 1896, Bd. II, p. 476; Chem. C., 1898, Bd. I, p. 850, 1133. — 4) F. W. DAUBE, Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 609 (1870); IWANOFF-GAJEWSKY, ibid., p. 624. — 5) C. L. JACKSON, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 485 (1881); JACKSON u. MENKE, Americ. chem. Journ., Vol. IV, p. 77; Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 1761 (1882); Bd. XVII, Ref. p. 332 (1884). — 6) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 192 (1897). — 7) JACKSON u. WARREN, Americ. chem. Journ., Vol. XVIII, p. 111 (1896).

[HOOPER, PERKIN[1])]; die von MACCHIATI[2]) aus Fichtenzapfen isolierten gelben Farbstoffe; sodann das Trichosanthin, ein dunkelgrünes Pigment aus dem Fruchtfleische der javanischen Trichosanthes pubera, welches nach TSCHIRCH[3]) vom Chlorophyll ganz verschieden ist.

§ 2.

Anthracenderivate.

Daß man bei der Reduktion mit Zinkstaub aus einer ganzen Reihe von Pflanzenstoffen, wie Purpurin, Chrysophansäure, Aloin, Anthracenderivate erhält, haben 1868 zuerst GRAEBE und LIEBERMANN[4]) gezeigt. Wir dürfen also den Anthracenring als die Stammgruppe in der Konstitution solcher Substanzen voraussetzen. Die vielen in der Folgezeit noch als Abkömmlinge des Anthracens erkannten Pflanzenstoffe teilen mit den genannten die Eigentümlichkeit der gelben oder roten Färbung, ihre Alkalisalze bilden rote Lösungen; auch sind sie meist, wenigstens für den Wirbeltierorganismus, toxisch. Manchen Pflanzenfamilien, wie den Polygonaceen, Leguminosen, Rhamnaceen, Rubiaceen sind Anthracenstoffe besonders oft eigen, doch handelt es sich um Vorkommnisse, die überaus weit verbreitet sind. Sogar den Flechten und Pilzen sind solche Farbstoffe in einer Reihe von Fällen eigen. Bei Algen, Moosen, Farnpflanzen aber hat man sie noch nicht gefunden.

Die in Rede stehenden Substanzen sind teils direkt vom Kohlenwasserstoffe Anthracen:

8 CH 1
7 2
6 3
5 CH 4

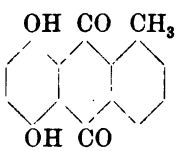
$C_{14}H_{10}$ abzuleiten und sind Alkylderivate desselben etc.; teils leiten sie sich ab vom symmetrischen Diketon des Anthracens, dem Anthrachinon:

CO
CO

Chrysophansäure. Ursprünglich wurde von ROCHLEDER und HELDT (1843) diese Benennung dem gelben Farbstoffe der Xanthoria parietina verliehen, mit welchem SCHLOSSBERGER und DÖPPING[5]) (1844) ihren in Rheum gefundenen Stoff identisch erklärten. Da nun aber gezeigt wurde, daß der Flechtenfarbstoff mit der Chrysophansäure aus Rheum nicht übereinstimmt, hat man es vorgezogen, das färbende Prinzip der Xanthoria anders zu nennen (Physcion nach HESSE, vergl. p. 510) und die Bezeichnung „Chrysophansäure“ für den Rhabarberstoff beizu-

1) D. HOOPER, Pharm. Journ. Tr. (3), Tome XVIII, p. 213 (1890); PERKIN, Proc. chem. Soc., No. 197, p. 162 (1898); Journ. Chem. Soc., Vol. LXXIII, p. 660 (1898). — 2) MACCHIATI, Nuov. Giorn. botan. Ital., Vol. XXI, p. 423 (1889). — 3) TSCHIRCH, Pharm. Centralhalle, 1892, p. 499. — 4) GRAEBE u. C. LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. I, p. 104 (1868). Spektroskopisches Verhalten von Anthracenfarbstoffen: G. OTTENBERG, Dissert., Bern 1904. — 5) J. SCHLOSSBERGER u. O. DÖPPING, Lieb. Ann., Bd. L, p. 196 (1844).

behalten. Die Chrysophansäure aus Rheum ist auch identisch mit der als „Rumicin“, „Lapathin“ bezeichneten Substanz aus Rumexarten [z. B. RIEGEL [1])], und auch die von HOOPER und HESSE [2]) in der Wurzel von Rumex nepalensis gefundene als „Rumicin“ benannte Substanz hat HESSE mit Chrysophansäure später identifiziert. Chrysophansäure findet sich ferner auch in den Sennahblättern des Handels (Cassia sp.). KUBLI und DRAGGENDORFF [3]) wiesen nach, daß die Chrysophansäure der Rheumwurzel als Glykosid: Chrysophan, präformiert ist, neben welchem aber auch noch etwas freie Chrysophansäure vorkommt. Dasselbe gilt von Cassiachrysophansäure. Aus den Sennesblättern gewannen TSCHIRCH und HIEPE [4]) das Glykosid, in den Samen von Cassia glauca Lam. fand es GRESHOFF [5]). Die Chrysophansäure ist in kochendem Wasser wenig, in kochendem Alkohol besser, am besten aber in Benzol löslich; konzentrierte H_2SO_4 löst es mit roter Farbe, und beim Verdünnen mit Wasser fällt die unveränderte Chrysophansäure in gelben Flocken aus. Wässerige Alkalien lösen Chrysophansäure mit schön roter Farbe. Chrysophansäure ist $C_{15}H_{10}O_4$. LIEBERMANN und FISCHER [6]) erkannten sie als Methyldioxyanthrachinon. Nach HESSE [7]), sowie nach JOWETT und POTTER [8]) dürfte es sich um 5-, 8-Dioxy-(1)-Methylanthrachinon handeln:



Die Menge der vorhandenen Chrysophansäure übersteigt in keinem Falle 1—1,5 Proz. der Trockenmaterialsubstanz.

Emodin wurde als Begleitstoff der Chrysophansäure zuerst im Rhabarber nachgewiesen [1869: ROCHLEDER [9])]; es kann durch seine Schwerlöslichkeit in Benzol von der Chrysophansäure getrennt werden [WARREN DE LA RUE und MÜLLER [10])]. Emodin ist identisch mit der „Frangulinsäure“ aus der Rinde von Rhamnus Frangula [LIEBERMANN und WALDSTEIN [11])] dem Spaltungsprodukt des glykosidischen Frangulins der Faulbaumrinde [THORPE, ROBINSON, MILLER [12]), AWENG [13])]. Das Frangulin liefert bei der Spaltung Emodin und Rhamnose. Die Rinde von Rhamnus Purshiana enthält hingegen nach SCHWABE freies Emodin [14]). Emodin

1) RIEGEL, Berzelius' Jahresber., Bd. XXII, p. 464 (1843). — 2) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCXCI, p. 305 (1896); Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 325 (1896); Ber. pharm. Ges., Bd. VIII, p. 244. — 3) M. KUBLI u. DRAGGENDORFF, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, Ref. p. 338 (1885). — 4) TSCHIRCH u. E. HIEPE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 435 (1900). — 5) M. GRESHOFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3527 (1890). — 6) C. LIEBERMANN u. O. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1102 (1875). — 7) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCCIX, p. 32 (1899). — 8) H. A. JOWETT u. CH. E. POTTER, Journ. chem. soc., Vol. LXXXIII, p. 1327 (1903). — 9) ROCHLEDER, Ber. chem. Ges., Bd. II, p. 373 (1869). — 10) WARREN DE LA RUE und MÜLLER, Journ. prakt. Chem., Bd. LXXIII, p. 441. — 11) C. LIEBERMANN u. M. WALDSTEIN, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1775 (1876). Frühere Literatur: CASSELMANN, Lieb. Ann., Bd. CIV, p. 77 (1857); KEUSSLER, Sitz.-Ber. Dorpater Naturforsch. Ges., 1877; FAUST, Lieb. Ann., Bd. CLXV, p. 229. — 12) T. E. THORPE u. A. K. MILLER, Journ. chem. soc., 1892, Bd. I, p. 1; Chem. News, Vol. LXIV, p. 305 (1891); THORPE u. ROBINSON, Chem. News, Vol. LXI, p. 22 (1890); Journ. chem. soc., 1890, Vol. LVII, p. 38. Auch SCHWABE, Arch. Pharm., Bd. CCXXVI, p. 569 (1888). — 13) E. AWENG, Apothek.-Ztg., Bd. XV, p. 537 (1900); Journ. de Pharm. Elsaß-Lothringen, Tome XXIV (1897); Apothek.-Ztg., Bd. XVI, p. 257, 538; Bd. XVII, p. 372 (1902); O. A. OESTERLE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 699 (1900). — 14) H. A. D. JOWETT, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 388.

ist auch in den Früchten von Rhamnus cathartica [TSCHIRCH und POLACCO [1]] und R. japonica [SHIMOYAMA [2]] enthalten. Bei Leguminosen ist Emodin ziemlich weit verbreitet. Fundorte sind die Samen von Cassia occidentalis, obtusifolia (SHIMOYAMA), Tora [ELBORNE [3]], die Sennahblätter führen vielleicht Emodinglykosid [TSCHIRCH und HIEPE, AWENG [4]]. Emodin oder Chrysophansäure ist ferner nach HOOPER [5]) vielleicht enthalten in Cassia alata L., occidentalis L., Sophora L., Tora L., angustifolia Vahl, Rhinacanthus communis Nees, Cynometra ramiflora; dann in Rumex aegyptiacus L., conglomeratus Murr., dentatus L., hastatus L. und vesicarius; in Xyris indica L. und schoenoides Mart.: nach PECKOLT [6]) vielleicht auch in Xanthoxylon Tinguassiuba St. Hil.

Emodin ist ein Methyltrioxyanthrachinon $C_{15}H_{10}O_5$, vermutlich das 2-, 5-, 8- oder 3-, 5-, 8-Trioxy-(1)-Methylanthrachinon:

OH CO CH_3 ... OH (unten: OH CO) oder OH CO CH_3 ... OH (unten: OH CO) (JOWETT und POTTER)

Emodinhaltige Drogen liefern mit Benzol oder Petroläther eine gelbe Lösung, welche sich mit NH_3 kirschrot färbt. Diese von BORNTRÄGER [7]) aufgefundene Reaktion ist aber nicht dem Emodin eigentümlich, sondern wird von den übrigen natürlichen Oxymethyl-anthrachinonderivaten gleichfalls geliefert [TSCHIRCH [8])]. Eine Reihe künstlicher Oxymethylanthrachinone zeigt aber die Reaktion nicht [9]). Emodin ist stets in viel geringerer Menge vorhanden, als die begleitende Chrysophansäure. Bemerkt sei, daß das Emodinglykosid in der Wurzel von Polygonum cuspidatum, das Cuspidatin $C_{21}H_{20}O_{10}$ wesentlich von dem Frangulin verschieden ist [PERKIN [10])].

Methylemodinglykosid begleitet in sehr kleiner Menge das Cuspidatin, und findet sich nach PERKIN und HUMMEL [11]) auch in der Wurzelrinde von Ventilago madraspatana (Rhamnaceae). Formel des Methylemodins ist $C_{16}H_{12}O_5$.

Chrysophansäuremethylester hat TSCHIRCH und HEUBERGER [12]) als eine Beimengung der Chrysophansäure in Rhabarber erhalten.

Rhein ist das von HESSE [13]) im Rhabarber gefundene Methyltetraoxyanthrachinon $C_{15}H_{10}O_6$, welches OESTERLE [14]) auch aus der Aloë isoliert hat. Außerdem fand HESSE [15]) im Rhabarber das dem Emodin isomere Rhabarberon $C_{15}H_{10}O_5$, dessen Konstitution, sowie jene des Rhapontin $C_{22}H_{24}O_9$ noch unbekannt ist. Mit Rhabarberon dürfte

1) TSCHIRCH u. POLACCO, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 473 (1900). — 2) SHIMOYAMA, Mitteil. med. Fakult. Tokyo, Bd. III (1894). — 3) W. ELBORNE, Pharm. Journ. Tr., Vol. III, No. 952, p. 242 (1889). — 4) TSCHIRCH u. E. HIEPE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 432 (1900); AWENG, Schweiz. Wochenschr. Chem., Pharm., Bd. XXXVI, No. 40 (1898). — 5) HOOPER, Just bot. Jahresber., 1896, Bd. II, p. 479. — 6) PECKOLT, Ber. pharm. Ges., Bd. IX, p. 162 (1899). — 7) BORNTRÄGER, Zeitschr. analyt. Chem., 1880, p. 165. — 8) A. TSCHIRCH u. G. PEDERSEN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, p. 205 (1898); TSCHIRCH, Ber. pharm. Ges., 1898, p. 174. — 9) Vgl. O. A. OESTERLE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 81 (1898). — 10) PERKIN, Chem. News, Vol. LXXII, p. 278; Journ. chem. soc., 1895, Vol. I, p. 1084. — 11) PERKIN u. HUMMEL, Journ. chem. soc., Vol. LXV, p. 923 (1894). — 12) A. TSCHIRCH u. HEUBERGER, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 596 (1902). — 13) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIV, p. 191 (1894); Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, Ref. p. 1058 (1895). — 14) OESTERLE, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 604 (1903). — 15) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCCIX, p. 32 (1899).

TSCHIRCHS[1]) Isoemodin $C_{15}H_{10}O_5$, dessen Verhältnis zu Emodin noch aufzuklären bleibt, identisch sein.

HESSE[2]) fand auch in Rumexrhizomen eine Anzahl bisher unbekannter Begleitstoffe der Chrysophansäure, das Nepalin $C_{17}H_{14}O_4$, Nepodin $C_{18}H_{16}O_4$ und Lapodin $C_{18}H_{16}O_4$, welche einer homologen Reihe anzugehören scheinen.

Das „Rhein" der älteren Autoren[3]) war die Mischung aller „Anthraglukoside", wie TSCHIRCH die Glukoside der Anthrachinonderivate nennt, welche im Rhabarber vorkommen. EIJKEN[4]) fand im Rhizom von Rheum palmatum Chrysophansäure, Emodin, Isoemodin, Rhein und Anthraglukoside, im Rhizom von R. officinale Baill. dieselben Stoffe, mit Ausnahme von Emodin. Auch das „Cathartin" oder die „Cathartinsäure" der Sennahblätter dürfte kaum eine einheitliche Substanz darstellen, sondern unreine gerbstoffhaltige Präparate von Emodinglykosid, gemischt mit Chrysophansäureglykosid, umfassen[5]). „Cathartinsäure" wurde auch von Sophora japonica [NICHOLSON[6])] und den Blättern von Albizzia Saponaria [GRESHOFF[7])] angegeben.

Für die Physiologie der Entstehung der erwähnten Anthrachinonderivate ist es von Wichtigkeit, daß auch verschiedene Vorkommnisse von Abkömmlingen des 9-Oxyanthracen (Anthranol) bekannt sind.

Das Chrysarobin, produziert von verschiedenen Geoffroya-(Andira)-Arten, z. B. als „Goa powder" in Stammhöhlungen von Andira Araroba wurde ursprünglich für Chrysophansäure gehalten[8]). LIEBERMANN und SEIDLER[9]) zeigten erst, daß das Chrysarobin wohl bei Oxydation in alkalischer Lösung Chrysophansäure bildet, mit letzterer aber nicht identisch ist. HESSE[10]) bewies, daß die Hauptmenge des Chrysarobins die Verbindung $C_{15}H_{12}O_3$ ist, welche als Anthranol der Chrysophansäure aufzufassen ist.

OH C·OH CH_3

OH CH

und außerdem dessen Methyläther beigemengt enthält. Diese Resultate wurden von JOWETT und POTTER[11]) bestätigt. Der Methyläther ist $C_{31}H_{26}O_7$ Dichrysarobinmethyläther. Außerdem wurde Dichrysarobin $C_{30}H_{24}O_7$ als Beimengung gefunden.

1) A. TSCHIRCH, Festschr. f. A. v. Vogl, p. 106 des Sep. (1904). — 2) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCXCI, p. 305 (1896). — 3) Vgl. RIDOLFI, Schweigg. Journ., Bd. XXXII, p. 490 (1821); VAUQUELIN, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXIV, p. 199 (1827); DULK, Arch. Pharm., Bd. XVII, p. 26 (1839). — 4) P. A. F. EIJKEN, Pharm. Weekblad, Bd. XLI, p. 177 (1904); TSCHIRCH, Festschr. f. A. von Vogl, Wien 1904, Sep. p. 98; TSCHIRCH u. K. HEUBERGER, Schweiz. Wochenschr. Chem., Pharm., 1902, No. 24, Sep. — 5) Literatur: LASSAIGNE u. FENEULLE, Ann. chim. phys. (2), Tome XVI, p. 16 (1821); DRAGGENDORFF u. KUBLY, Zeitschr. f. Chem., 1866, p. 411; STOCKMANN, Arch. exper. Path., Bd. XIX, p. 117 (1886); v. KEUSSLER, Dissert. Dorpat, 1879; JENSCH, Chem. Centr., 1894, Bd. I, p. 40; TSCHIRCH u. HIEPE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 444 (1900). — 6) NICHOLSON, Zeitschr. österr. Apothek.-Ver., 1884, p. 140. — 7) S. Anm. 5, p. 529. — 8) ATTFIELD, Journ. Pharm. Tr., 1875, p. 721. Ältere Lit.: N. BONDT, Crells Ann., 1789, Bd. I, p. 472. — 9) C. LIEBERMANN u. P. SEIDLER, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1603 (1878). — 10) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCCIX, p. 32 (1899). — 11) JOWETT u. POTTER, Proc. chem. soc., Vol. XVIII, p. 191 (1902); Journ. chem. soc., Vol. LXXXI, p. 1575 (1902).

In einigen Fällen wurde bereits konstatiert, daß derartige Anthranolderivate mit Anthrachinonderivaten gemeinsam vorkommen. Die Wurzelrinde von Ventilago madraspatana enthält nach PERKIN und HUMMEL[1]) zwei isomere Anthrazenderivate der Formel $C_{16}H_{14}O_4$; sie werden als Trihydroxy-α-Methylanthranol-monomethyläther aufgefaßt; da ihnen der Chinoncharakter fehlt, sind sie nicht lebhaft gelb gefärbt. Außerdem aber enthält die Ventilagorinde ein wirkliches Anthrachinonderivat der Zusammensetzung $C_{16}H_8O_8$.

Morindon ist das Spaltungsprodukt des Morindin genannten Glykosides der Wurzelrinde von Morinda umbellata, citrifolia und tinctoria: $C_{28}H_{30}O_{16}$ [ANDERSON, STEIN[2])]. Das Morindon selbst ist $C_{15}H_{10}O_5$ und wurde durch THORPE und SMITH[3]) als ein Methyl-Trioxyanthrachinon erkannt. Wahrscheinlich ist es ein β-Derivat des Anthrazen [PERKIN und HUMMEL[4])]. Die letztgenannten Forscher beschrieben noch einige Begleitsubstanzen des Morindons: 1. die Verbindung $C_{16}H_{12}O_6$, vielleicht ein Dimethylanthrazenderivat; 2. $C_{16}H_{10}O_5$ Hydroxymethylanthrachinonkarbonsäure?; 3. $C_{16}H_{12}O_5$, die Hauptmenge der Morindastoffe, Trioxymethylanthrachinonmethylester, wahrscheinlich ein β-Derivat; 4. $C_{15}H_{10}O_4$, Dioxymethylanthrachinon; 5. $C_{16}H_{10}O_5$, Methoxy-Anthrachinonkarbonsäure.

Ardisiol $C_{35}H_{46}O_{10}$, aus dem Harze der Ardisia (Pimelandra) fuliginosa Bl. (Myrsinaceae), sowie Oxyardisiol $C_{35}H_{46}O_{11}$ sind nach GRESHOFF und SACK[5]) wahrscheinlich Anthrachinonderivate, weil sie die Reaktion nach BORNTRÄGER geben.

Aloëemodin und Aloïn sind die wirksamen Bestandteile und Anthrazenderivate der Handels-Aloësorten. Mit der Aloë befaßten sich seit LIEBIG, ROBIQUET, STENHOUSE, SCHUNCK[6]) zahlreiche Chemiker; in neuester Zeit besonders LÉGER[7]) und TSCHIRCH[8]); doch sind viele Fragen auf diesem Gebiete noch unentschieden. Nach TSCHIRCH wird derzeit die Aloë gewonnen aus Aloë ferox Mill. (Kap-Aloë), aus A. abessynica Lam. (Jaferabad-Aloë), A. Perryi (Socotra-Aloë), A. vulgaris Lam. (vera L.) (Barbados-Aloë), A. chinensis Bak. (Curaçao-Aloë) und einer nicht sichergestellten Art, welche die Natal-Aloë des Handels liefert. Das Aloin aus Kap-Aloë hat TSCHIRCH kristallisiert dargestellt; es hat nach LÉGER und TSCHIRCH die Formel $C_{16}H_{16}O_7$. „Barbaloin" hat dieselbe Formel; Curaçaloin ist mit letzterem identisch, vom Kap-Aloin, Socaloin ist die Identität noch fraglich. Nataloin wird allgemein

1) PERKIN u. HUMMEL, Journ. chem. soc., Vol. LXV, p. 923 (1894). — 2) TH. ANDERSON, Lieb. Ann., Bd. LXXI, p. 216 (1849); STEIN, Journ. prakt. Chem., Bd. XCVII, p. 234. — 3) T. E. THORPE u. SMITH, Chem. News, Vol. LVII, p. 48 (1888); THORPE u. GREENALL, ibid., Vol. LIV, p. 293 (1887). — 4) PERKIN u. HUMMEL, Journ. chem. soc., Vol. LXV, p. 851 (1894). — 5) GRESHOFF u. SACK, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 837. — 6) LIEBIG, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXVII, p. 171 (1828); ROBIQUET, ibid. (3), Tome XX, p. 483 (1847); STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. LXXII, p. 208 (1851); SCHUNCK, ibid., Bd. XXXIX, p. 1 (1841); E. SCHMIDT, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1275 (1875). — 7) E. LÉGER, Compt. rend., Tome CXXV, p. 185 (1897); Tome CXXVII, p. 234 (1898); Tome CXXVIII, p. 1401; Tome CXXXI, p. 55 (1900); Journ. pharm. chim. (6), Tome XV, p. 509 (1902); Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 1584 (1902); ibid., p. 1111; Journ. pharm. chim. (6), Tome XVI, p. 592; Tome XVII, p. 13 (1903); Bull. soc. chim. (3), Tome XXI, p. 668 (1899); Tome XXIII, p. 785 (1900); Tome XXVII, p. 1224; Journ. pharm. chim. (6), Tome XX, p. 145 (1904). — 8) TSCHIRCH, Ber. pharm. Ges., Bd. VIII, p. 174 (1898); Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm., Bd. XXXVI (1898), No. 40; Verhandl. Naturforsch.-Vers. Hamburg, 1901, Bd. II (II), p. 635. Ferner ASCHAN, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 340 (1903); GROENEWOLD, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 115 (1889); W. STOEDER, Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 691.

als ein besonderes Aloin der Zusammensetzung $C_{16}H_{18}O_7$ angesehen. Das Aloëemodin ist in fast allen Aloësorten ein Begleitstoff des Aloins; TSCHIRCH hält es für ein anderes Methyltrioxyanthrachinon, als das Emodin aus Rheum und Cassia, und gibt ihm die Struktur:

CO OH
OH CH$_3$
OH
CO

Auch Emodinglykosid wurde von Aloë angegeben.

Die systematische Erforschung der Aloine durch Abbau ist noch nicht vor langer Zeit begonnen worden. OESTERLE[1]) erhielt bei der Einwirkung von Salzsäure auf alkoholische Aloinlösung Aloëemodin. SEEL[2]) oxydierte Barbaloin mit Kaliumpersulfat und Schwefelsäure (CAROsches Reagens) und erhielt Tetraoxymethylanthrachinon $C_{15}H_{10}O_6$. Eine altbekannte Reaktion ist die Bildung von Chrysamminsäure durch Einwirkung von Salpetersäure auf Aloë; diese Säure ist nach LIEBERMANN und GIESEL ein Tetranitro-Dioxyanthrachinon. Die Ansichten über die Konstitution der Aloine gehen aber weit auseinander. Während TSCHIRCH folgende Aloinstrukturformel für wahrscheinlich hält:

H CH$_2$OH
OH OH?
OH CH$_3$?
?OH OH
H OH

glaubt LÉGER annehmen zu dürfen, daß es sich um eine Verbindung von Methylisochrysazin mit einer Aldopentose („Aloinose“) handle, welche durch sehr lange Behandlung mit Alkohol gespalten wird. Die von BORNTRÄGER[3]) angegebene Aloëreaktion: Durchschütteln einer alkoholischen Aloëlösung mit Benzol, Dekantieren der Benzollösung, Zusatz von etwas NH_3 zu der letzteren, worauf violettrote Färbung eintritt (statt alkoholischer Aloëlösung kann man nach TSCHIRCH auch Wasserdekokt anwenden): ist nach TSCHIRCH eine Reaktion aller Methyl-Oxyanthrachinone und ist hier auf das Aloëemodin zurückzuführen. Die Reaktion von CRIPPS und DYMOND[4]): Lösung eines Körnchens Aloë in konzentrierter H_2SO_4, Zufügen von einigen Tropfen rauchender HNO_3 und Verdünnung mit Wasser, worauf eine tief orangefarbene Flüssigkeit entsteht, welche mit NH_3 weinrot wird: beruht auf der Bildung von Chrysamminsäure aus Aloin. KLUNGEs Aloinprobe[5]): Wässerige Aloëlösung wird bis zur Farblosigkeit verdünnt und mit etwas $CuSO_4$ oder $CuCl_2$ versetzt, sodann unter Zusatz von etwas NaCl oder KBr erwärmt, worauf eine rotviolette Färbung entsteht. Nach TSCHIRCH geben nicht alle Aloine diese Probe. Auch mit $CuSO_4$ und etwas H_2O_2 tritt eine ähnliche

1) OESTERLE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 81 (1899). — 2) E. SEEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 3212 (1900). Vgl. ferner OESTERLE u. A. BABEL, Schweiz. Wochenschr. Pharm., Bd. XLII, p. 329 (1904). — 3) BORNTRÄGER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XIX, p. 165 (1880). Vgl. auch K. HEUBERGER, Schweiz. Wochenschr. Pharm., 1899, p. 506. — 4) CRIPPS u. DYMOND, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, Ref. p. 200 (1885). — 5) A. KLUNGE, Arch. Pharm., 1883 p. 363. Vgl. hierzu E. SCHÄR, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 279 (1900).

Farbenreaktion auf [HIRSCHSOHN[1])]. Auf Boraxzusatz fluoreszieren Aloëlösungen (SCHOUTETENsche Reaktion).

Umwandlungsprodukte der Aloine, auch von Emodin, sind die „Nigrine" [TSCHIRCH und PEDERSEN[2])]. Alonigrin soll der Formel $C_{22}H_{18}O_8$ entsprechen; es enthält noch den intakten Anthrazenkern.

Oxyanthrachinonderivate von Rubiaceen; Gruppe der Alizaringlykoside. Der am längsten bekannte Farbstoff dieser Gruppe, das Alizarin, wurde 1826 durch COLIN und ROBIQUET[3]) im Rhizom der Rubia tinctorum aufgefunden und benannt; Alizarin ist darin zum größten Teile in Glykosidform vorliegend: Rubierythrinsäure oder Rubiansäure, 1851 gleichzeitig durch ROCHLEDER[4]) und SCHUNCK[5]) isoliert. Der letztgenannte Forscher konstatierte auch das auf das Glykosid wirksame Enzym der Krappwurzel, von dem er übrigens außerdem behauptete, daß es aus Zucker CO_2 und Alkohol bilde: Erythrozym oder Rubiase. Rubierythrinsäure ist eine Disaccharidalizarinverbindung, spaltbar nach der Gleichung:

$$C_{26}H_{28}O_{14} + 2\,H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_8O_4$$

Es entsteht bei der Hydrolyse nur Traubenzucker. Ob es sich um einen Maltoserest handelt, ist nicht entschieden. Zu untersuchen ist noch, ob andere glykosidspaltende Enzyme auf Rubierythrinsäure einwirken. Das Alizarin selbst wurde durch GRAEBE und LIEBERMANN als Anthrazenderivat erkannt, und kurze Zeit darauf aus Anthrazen in einer glänzenden Weise synthetisch dargestellt (1869)[6]). Anthrazen gibt bei der Oxydation Anthrachinon. Aus letzterem wurde Bibromanthrachinon dargestellt, welches bei Verseifung mit konzentrierter KOH bei 170° Dioxyanthrachinon oder Alizarin gibt. Die OH-Gruppen im Alizarin müssen benachbart stehen, weil das Alizarin bei der Oxydation Phthalsäure gibt. Alizarin ist demnach:

CO OH
OH
CO

RUNGE[7]) beschrieb 1835 den zweiten, ebenfalls schon von COLIN und ROBIQUET beobachteten Krappfarbstoff, den „Krapppurpur", genauer. Auch das Purpurin (SCHUNCK nannte es Verantin) kommt in dem Rubiarhizom als Glykosid vor, doch kennt man letzteres noch nicht, da es sehr leicht zersetzlich ist. Purpurin kann durch seine Löslichkeit

1) E. HIRSCHSOHN, Just bot. Jahresber., 1901, Bd. II, p. 55. Vgl. auch die Reaktion von ROSSEL, Compt. rend., Tome LV, p. 346 (1903). — 2) TSCHIRCH u. PEDERSEN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, p. 200 (1898). — 3) COLIN u. ROBIQUET, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXIV, p. 225 (1827); KUHLEMANN, ibid., Tome XXIV, p. 225 (1823); ZENNECK, Pogg. Ann., Bd. XIII, p. 261 (1828); GAULTIER DE CLAUBRY, Ann. chim. phys. (2), Tome XLVIII, p. 69 (1831); DECAISNE, Journ. prakt. Chem., Bd. XV, p. 393 (1838); HIGGIN, ibid., Bd. XLVI, p. 1 (1849). — 4) ROCHLEDER, Lieb. Ann., Bd. LXXX, p. 321 (1851); Bd. LXXXII, p. 205 (1852). — 5) E. SCHUNCK, Lieb. Ann., Bd. LXXXI, p. 336 (1852); Bd. LXXXVII, p. 350 (1853); Journ. prakt. Chem., Bd. XLVIII, p. 299 (1849); Bd. XLV, p. 286 (1848); Bd. XLII, p. 13 (1847); Lieb. Ann., Bd. LXVI, p. 174 (1848). — 6) GRAEBE u. LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. II, p. 332 (1869). — 7) RUNGE, Ann. chim. phys. (2), Tome LXIII, p. 282 (1836); ROBIQUET, ibid., Tome L, p. 163 (1832); Bd. LVII, p. 70 (1834); J. WOLFF u. STRECKER, Lieb. Ann., Bd. LXXV, p. 1 (1850).

in heißer Alaunlösung vom Alizarin getrennt werden. Seine Zusammensetzung ist $C_{14}H_{18}O_5$. Schon GRAEBE und LIEBERMANN [1]) gelang es, das Alizarin durch Oxydation in Purpurin überzuführen. Es ist ein Trioxyanthrachinon der Struktur:

CO OH
OH
CO OH

Auch andere Rubiaarten enthalten in ihrem Rhizom Purpurin: R. sikkimensis nach PERKIN und HUMMEL [2]); R. Munjista nach STENHOUSE [3]).

Das aus der Krappwurzel bereitete Purpurin des Handels enthält auch Purpurinkarbonsäure [4]).

Purpuroxanthin, von SCHÜTZENBERGER und SCHIFFERT [5]) im rohen Handelspurpurin gefunden, auch in Rubia sikkimensis durch PERKIN und HUMMEL [6]) nachgewiesen, ist ein gelbgefärbtes Isomeres von Alizarin. Es wird auch durch Reduktion der Purpurinkarbonsäure erhalten [ROSENSTIEHL [7])] und ist deswegen als Meta-Dioxyanthrachinon:

CO OH
OH
CO

aufzufassen. Bei der Oxydation gibt es Purpurinsäure. Synthetisch wurde es durch Kondensation von m-Dioxybenzoësäure mit Benzoësäure dargestellt [NOAH, SCHUNCK und RÖMER [8])]. Ob es in Glykosidform in der Pflanze präformiert ist, ist nicht bekannt.

Purpuroxanthinkarbonsäure ist beobachtet im ostindischen Krapp, Rubia Munjista (= R. cordifolia L.) und R. sikkimensis. Das Glykosid Munjistin, welches in der erstgenannten Art die Rubierythrinsäure vertritt, ist Purpuroxanthinsäuredextroseester [SCHUNCK und RÖMER [9])]. Auch im Handelspurpurin wurde die Purpuroxanthinkarbonsäure $C_{15}H_8O_6$ oder $C_{14}H_7O_4 \cdot COOH$ nachgewiesen; sie zerfällt über 200° in Kohlensäure und Purpuroxanthin. Ihr Glykosid ist kristallisierbar.

Rubiadin im Krapp als Glykosid $C_{21}H_{20}O_9$ vorkommend [SCHUNCK und MARCHLEWSKI [10])] ist Methylpurpuroxanthin $C_{15}H_{10}O_4$; die Methylgruppe ist in demselben Ringe anzunehmen, welcher die zwei OH-Gruppen enthält. Purpuroxanthinkarbonsäure kann als Oxydationsprodukt des Rubiadins angesehen werden:

1) GRAEBE u. LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 636 (1870). — 2) PERKIN u. HUMMEL, Journ. chem. soc., 1893, Bd. I, p. 1157. — 3) STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. CXXX, p. 325. — 4) SCHÜTZENBERGER u. SCHIFFERT, Bull. soc. chim. (2), Tome IV, p. 13; LIEBERMANN u. PLATH, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 1618 (1877); A. ROSENSTIEHL, Ann. chim. phys. (5), Tome XIII, p. 148 (1878); SCHUNCK u. RÖMER, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 175, 550 (1877). — 5) SCHÜTZENBERGER, l. c. — 6) PERKIN u. HUMMEL, l. c. — 7) ROSENSTIEHL, Ann. chim. phys. (5), Tome XVIII, p. 224 (1879). — 8) E. NOAH, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 332 (1886); SCHUNCK u. RÖMER, ibid., Bd. XI, p. 969 (1878). — 9) SCHUNCK u. RÖMER, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 790 (1877); STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. CXXX, p. 325. — 10) SCHUNCK u. MARCHLEWSKI, Journ. chem. soc., 1893, Bd. I, p. 969, 1137.

Purpuroxanthinkarbonsäure: $C_{14}H_5O_2(OH)_2 \cdot COOH$
Rubiadin : $C_{14}H_5O_2(OH)_2 \cdot CH_3$

Es ist synthetisch aus p-Methylbenzoësäure und m-Dioxybenzoësäure darstellbar. Der Zucker des natürlichen Rubiadinglykosides ist Traubenzucker.

ROCHLEDERS[1]) „Isalizarin" und „Hydrisalizarin" sind wohl mit diesen gelben Krappfarbstoffen identisch.

Die Rhizome von Oldenlandia umbellata (Rubiaceae) [„Chay-Wurzel] führen nach PERKIN und HUMMEL[2]) außer Rubierythrinsäure, Alizarin, Alizarinmonomethyläther noch Meta-Hydroxyanthrachinon, ferner einen Hystazarinmonomethyläther $C_{15}H_{10}O_4$, und sodann sämtliche drei Anthragalloldimethyläther $C_{16}H_{12}O_5$. Der Alizarinmethyläther aus Oldenlandia muß nach PERKIN die Struktur

CO OCH₃ / OH / CO

haben, ist eine α-Verbindung. Hystazarin ist das 2, 3-Dioxyanthrachinon:

OH / OH

Anthragallol ist 1, 2, 3-Trioxyanthrachinon:

CO OH / OH / OH / CO

Die Alkannafarbstoffe. Aus der Wurzel der Alkanna tinctoria Tausch. wurde zuerst von PELLETIER[3]) ein roter Farbstoff als „Anchusasäure" isoliert. LIEBERMANN und RÖMER[4]) zeigten, daß das Alkannapigment bei der Oxydation mit Chromsäure Anthrachinon, und dessen Methylderivat und Karbonsäure gibt, und schrieben ihm die Formel $C_{15}H_{12}O_4$ oder $C_{15}H_{14}O_4$ zu. CARNELUTTI und NASINI[5]) nahmen Beziehungen zum Santalin an. Neuerdings will GAWALOWSKI[6]) zwei Alkannafarbstoffe unterscheiden: die benzinlösliche Anchusasäure $C_{30}H_{39}O_7$ und die Alkannasäure $(C_{15}H_{14}O_4)_2$; die letztere läßt sich in Anchusasäure überführen. Näheres ist über diese Anthrazenderivate nicht bekannt. Übrigens sind ähnliche Pigmente bei Boragaceen recht verbreitet. VOGTHERR, wie NORTON[7]) gaben dergleichen Stoffe an von Echium, Eritrichium, Krynitzkia, Lithospermum, Plagiobothrys, Onosma, Macrotomia (M. cephalotes DC., die „syrische Alkanna") und Alkanna-

1) ROCHLEDER, Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 292 (1870). — 2) PERKIN u. HUMMEL, Journ. chem. soc., 1895, Bd. I, p. 817; Chem. News, Vol. LXXII, p. 57. — 3) PELLETIER, Ann. chim. phys. (2), Tome LI, p. 191 (1832). — 4) C. LIEBERMANN u. RÖMER, Ber. chem. Ges., Bd. XX, p. 2428 (1887). — 5) G. CARNELUTTI u. NASINI, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 1514 (1880). — 6) A. GAWALOWSKI, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1001; 1903, Bd. I, p. 1041. — 7) M. VOGTHERR, Pharm. Centralhalle, Bd. XXXVII, p. 148 (1896); J. B. NORTON, Amer. Journ. Pharm., Vol. LXX, p. 346 (1898).

arten. Auch der rote Farbstoff von Lithospermum erythrorrhizum („Tokiopurpur"), welcher nach KUHARA[1]) der Formel $C_{20}H_{30}O_{10}$ entspricht, gehört hierher.

Das Ventilagin, ein roter harziger Farbstoff aus der Wurzelrinde von Ventilago Madraspatana, ist nach PERKIN und HUMMEL[2]) mit Alkannin verwandt, vielleicht ein Dioxyalkannin $C_{15}H_{14}O_6$, und ist als methyliertes Anthrachinonderivat aufzufassen.

Bei der Identifizierung von Anthrachinonderivaten spielt der Nachweis des Anthrachinons eine wichtige Rolle. CLAUS[3]) rät hierzu, die Substanzprobe in Natriumamalgam zu bringen und mit absolutem Äther zu übergießen. Die Chinonkristalle verwandeln sich beim Schütteln in braunschwarze glänzende Flitterchen. Setzt man einen Tropfen Wasser zu dem Äther und bewegt die Flüssigkeit, so entsteht um das Natriumamalgam eine prachtvoll rote Färbung, die in Berührung mit Luft sofort verschwindet. Wendet man statt Äther absoluten Alkohol an, so entsteht an der Berührungsstelle von Amalgam und Alkohol eine dunkelgrüne Zone, die bei leichtem Schütteln die Flüssigkeit schön grün färbt, und bei Berührung mit Luft verschwindet. Enthielt der Alkohol eine Spur Wasser, so tritt Rotfärbung ein.

Soweit bekannt, sind die Anthrazenderivate stets im Zellsafte gelöst, so im Rubiarhizom, auch in den Aloëblättern, und kaum jemals in Sekretbehältern oder in den Zellmembranen oder als feste Ausscheidungen vorhanden. Über ihre Entstehung im Stoffwechsel kann man sich die Vorstellung machen, daß sie durch Kondensation methylierter oder nicht methylierter Oxybenzoësäure oder anderer aromatischer Säuren mit Benzoësäure zustande kommen. Besonders leicht ausführbar ist die Kondensation von m-Oxybenzoësäure zu Oxyanthrachinon:

OH–C₆H₃(CO·OH)(CH) + HC–C₆H₃(OH)(CO·OH) = OH–C₆H₃(CO)(CO)C₆H₃–OH + $2 H_2O$

Es bleibt noch zu untersuchen, ob die m-Oxysäuren in der natürlichen Synthese der Anthrachinonderivate eine Rolle spielen.

Zweiundfünfzigstes Kapitel: **Omnizellulär vorkommende cyklische Kohlenstoffverbindungen.**

§ 1.

Einleitung.

Von zyklischen Kohlenstoffverbindungen treten die Substanzen mit 5- oder 6-gliedrigen Ringen, namentlich aber die letzteren als Derivate

1) M. KUHARA, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 2146 (1878). — 2) PERKIN u. HUMMEL, Journ. chem. soc., Vol. LXV, p. 923 (1894). — 3) A. CLAUS, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 925 (1877).

des Benzols und des hydrierten Benzolringes, im Pflanzenreiche überaus häufig und in überaus mannigfaltigen Erscheinungen auf. Da die fünfgliedrigen zyklischen Verbindungen nur der Gruppe des Pyrrol und Pyrrolidin angehören, die als Stammsubstanzen von Alkaloiden bereits an früherer Stelle ihre Behandlung erfuhren, und die stickstoffhaltigen und sauerstoffhaltigen heterocyklischen Substanzen gleichfalls einen anderen Ort in unserem System erhielten, verbleiben uns hier nur die Benzol- und Hydrobenzolderivate zur gemeinsamen Darstellung.

Gewöhnlich pflegt man die Abkömmlinge des Benzols, welche im pflanzlichen Stoffwechsel in Erscheinung treten, als Abbauprodukte der sich in der Lebenstätigkeit abspielenden chemischen Prozesse anzusehen, für zahlreiche Fälle gewiß mit Recht, doch wäre es fehlerhaft, diesen Gesichtspunkt als allgemein für die Benzolderivate des pflanzlichen Organismus festzuhalten. Chemische Gründe legen es vielfach nahe, Substanzen mit Kohlenstoffringschließung als nicht mehr reaktionsfähige Abbauprodukte anzusehen. Speziell der Benzolring ist ein sehr fest gefügter Komplex und zeigt, wie V. MEYER[1]) sagt, „eine unüberwindliche Neigung sich zu erhalten". Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wirkt auf den Ring nicht ein; die Seitenketten werden leicht oxydiert, im Benzolkern geschieht keine Veränderung. Ja selbst in der Kalischmelze bleibt der Benzolring erhalten, was in der organisch-chemischen Praxis oft benutzt wird, um die Stammgruppen verschiedener Verbindungen als Phenole oder Phenolsäuren nachzuweisen. Salpetersäure führt Benzolderivate in Nitroverbindungen über, ohne den Ring anzugreifen, während offene Kohlenstoffketten weitgehend oxydiert werden. Diese Schwierigkeiten, welche der Abbau durch Oxydation beim Benzolring erfährt, sind gewiß auch für die biologischen Oxydationen maßgebend, und deswegen mögen die karbozyklischen Verbindungen im abbauenden Stoffwechsel vorwiegend erhalten bleiben.

Daß aber der Benzolring durch die chemischen Mittel des Pflanzenorganismus in verschiedenen Fällen gesprengt werden kann, lehren uns einige physiologische Erfahrungen. Vor allem konnte festgestellt werden, daß für Schimmelpilze (Aspergillus niger) eine Reihe aromatischer Substanzen zugleich als C- und N-Quelle fungieren können. Nach eigenen Versuchen[2]) wirkt z. B. Para-Oxybenzoësäure in Form ihres Ammonsalzes relativ gut als Nährstoffquelle, noch besser Gallussäure (Trioxybenzoësäure). Wichtig ist, daß die Hydrobenzolderivate viel besser als Nährstoffe taugen als die Benzolabkömmlinge selbst, und verschiedene Hydrophenole und Hydrophenolsäuren sehen wir wie Chinasäure oder Quercit als treffliche Kohlenstoffquellen für verschiedene Pilze fungieren. Man kann daraus schließen, daß der Spaltung von Benzolderivaten im Stoffwechsel wohl eine partielle Hydrierung vorausgehen mag, und hydrierte Benzolderivate leichter spaltbar sind als nicht hydrierte karbozyklische Verbindungen. Es sei auch daran erinnert, daß DRECHSEL[3]) vor längerer Zeit Phenol mit Wechselströmen zersetzte und hierbei fand, daß Hydrierung mit Bildung von Hydrophenoketon

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH_2 - CH_2 & \\
CH_2 \diagup & & \diagdown CH_2 \\
 & \diagdown CH_2 - CO &
\end{array}
$$

1) V. MEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 580 (1890). — 2) CZAPEK, Hofmeisters Beitr. z. chem. Phys., Bd. III, p. 53 (1902). — 3) E. DRECHSEL, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXVIII, p. 65 (1888).

eintrat und Capronsäure und andere Fettsäuren entstanden. Ob die äußerliche Ähnlichkeit dieser Spaltungen mit biochemischen Ringspaltungen wirklich tieferliegende Ursachen besitzt, weiß man nicht, da die interessanten Versuche DRECHSELS seither leider nicht mehr aufgenommen wurden. Es verschwindet im Stoffwechsel, wie mich meine Erfahrungen an der Tyrosinspaltung in Wurzeln vermuten lassen, auch die aus dem Tyrosin entstehende Homogentisinsäure vollständig und wird bis zu CO_2 und H_2O abgebaut. Diese Beispiele von totaler Verarbeitung aromatischer Verbindungen werden sich in Zukunft jedenfalls noch mehren. Deshalb erscheint es geboten, aus dem Erhaltenbleiben von Benzolderivaten im destruktiven Stoffwechsel nicht glattweg zu schließen, daß ein physiologischer Abbau dieser Stoffe unmöglich ist, sondern sich stets zu vergegenwärtigen, daß die Eigenart der Regulierung der chemischen Prozesse im Organismus entscheidet, ob Abbau stattfindet oder nicht, und auch Substanzen, deren Weiterverarbeitung durch die chemischen Mittel der Zelle möglich ist, ja eventuell unter anderen Lebensbedingungen tatsächlich stattfindet, aus physiologischen Gründen unzersetzt abgelagert werden.

Die aromatischen Verbindungen des Pflanzenorganismus sind großenteils enorm kohlenstoffreiche (80 Proz. und mehr C) und sauerstoffarme oder sauerstofffreie Substanzen; für viele von ihnen ist es daher ganz ausgeschlossen, daß sie aus oxydativen Spaltungen hervorgehen, viele mögen höchstens nicht weiter oxydierbare Bruchstücke von partiell oxydablen Stoffen darstellen. Im Verfolge dieser Überlegungen mag es auch bemerkenswert erscheinen, daß im Tierkörper die meisten der pflanzlichen Benzolderivate nie gebildet werden. Die Annahme, daß viele Benzolderivate, die in der Pflanze entstehen, Substanzen sind, in denen der schwierig zu verarbeitende Überschuß des assimilierten Kohlenstoffes als Exkret abgelagert wird, hat daher manches für sich. Doch wäre es nicht richtig, einseitig die Zuckersynthese in ursächlichen Zusammenhang mit der Bildung karbozyklischer Substanzen in der Pflanze zu setzen. Wir kennen im Tyrosin, Phenylalanin, in der Skatolaminoessigsäure aromatische Spaltungsprodukte der Eiweißstoffe, welche sehr leicht in N-freie Benzolabkömmlinge übergehen, von welchen die Homogentisinsäure, das Homologon der Hydrochinonkarbonsäure (Gentisinsäure) am besten bekannt ist. Vielleicht ist es kein Zufall, daß zahlreiche aromatische Verbindungen im Organismus gefunden wurden, welche eine dreigliedrige Seitenkette wie das Tyrosin besitzen, und übrigens wissen wir auch von einem Methyltyrosinvorkommen in Baumrinden, offenbar als Stoffwechselendprodukt. Für die Phenolschwefelsäuren, die im Harn zur Abscheidung gelangen, wies BAUMANN überzeugend den Zusammenhang mit dem Tyrosin des Tierkörpers nach. Für das im Pflanzenorganismus hier und da in kleiner Menge auftretende Phenol gilt möglicherweise derselbe Konnex. Es wäre zu weitläufig, und würde zu bestimmten Folgerungen nach dem heutigen Stande der Biochemie noch kaum führen können, wenn hier eine Diskussion über die zahlreichen Möglichkeiten der Entstehung von Benzolderivaten aus offenen Kohlenstoffketten in extenso angeschlossen würde, zumal eine derartige Übersicht heute kaum andere Gesichtspunkte entwickeln könnte, als man sie in den Handbüchern der organischen Chemie dargelegt findet.

Nur wenige Fälle seien kurz hervorgehoben. Zuerst die Beobachtung von HOPPE-SEYLER[1]), daß beim Erhitzen von Zuckerarten oder Poly-

1) F. HOPPE-SEYLER, Ber. chem. Ges., Bd. IV, p. 15 (1870).

sacchariden auf 280° im geschlossenen Rohr neben Kohlensäure konstant kleine Mengen von Brenzkatechin und Protokatechusäure entstehen. Der Mechanismus dieser wichtigen Reaktion ist heute noch ebenso unbekannt, wie die Frage, ob diese Reaktion auch unter anderen Bedingungen, die im Organismus realisierbar sind, möglich sei, noch als unentschieden gelten muß. Bemerkenswert ist sodann, daß der Quercit, ein natürlich vorkommendes Pentaoxy-Hexahydrobenzol:

$$CH_2\begin{matrix}\diagup CHOH-CHOH \diagdown \\ \diagdown CHOH-CHOH \diagup\end{matrix}CHOH$$

bei der Oxydation Schleimsäure liefert, welche auch aus d-Galaktose durch Oxydation entsteht:

$$CHOH\begin{matrix}\diagup CHOH-COOH \\ \diagdown CHOH-CHOH-COOH\end{matrix}.$$

Wie leicht aber auf ganz anderem Wege Ringschließung bei aliphatischen Stoffen des Pflanzenorganismus erfolgt, lehrt das schöne von Tiemann und Semmler klargelegte Beispiel des Citral, welches bei Behandlung mit $KHSO_4$ unter Ringschluß in Cymol übergeht.

Für die Ansicht, daß eine reichliche Versorgung mit Kohlenstoffverbindungen und der an eine solche angepaßte Stoffwechsel, wie er sich bei den grünen CO_2 assimilierenden Pflanzen findet, eine günstige Vorbedingung für die Entstehung aromatischer Verbindungen schafft, mag das relative Zurücktreten der Benzolderivate in saprophytischen Pilzen geltend gemacht werden, während in den mit assimilierenden Algenzellen ausgerüsteten Flechten viele Benzolderivate beobachtet werden; ferner das Zurücktreten aromatischer Verbindungen bei phanerogamen Parasiten und Saprophyten, deren Zellhautgerüst aus ähnlichen Gründen weniger massig ausgebildet erscheint; endlich die reichliche Produktion aromatischer Stoffe bei vielen Sonnenpflanzen im Gegensatze zu schattenliebenden Gewächsen.

Vom biologischen Standpunkte, welcher vielleicht auch biochemische Gesichtspunkte eröffnen kann, mag man zwei große Gruppen von Benzolderivaten unter den Stoffen des pflanzlichen Organismus unterscheiden. Die erste Gruppe umfaßt Substanzen, welche in lebenden Geweben diffus, gelöst oder in Tröpfchen suspendiert, in Plasma oder Zellsaft vorkommen; es sind dies Phenole, Phenolsäuren, Alkoholsäuren der verschiedensten Art, mit Einschluß der sogenannten „Gerbstoffe" der Rinden und anderer Organe. Ich fasse diese Substanzen als omnizelluläre, ubiquitäre oder diffus verbreitete Benzolderivate zusammen. Dies sind nie Kohlenwasserstoffe, meist phenolartige Stoffe, entweder selbst in Wasser löslich oder als wasserlösliche Glykoside vorkommend. Die zweite Gruppe von Benzolderivaten wird stets in besonderen Sekretzellen oder größeren Sekretlücken, Kanälen, oder auch in Milchsaftbehältern im Innern, oder schließlich durch äußere Drüsen auf der Oberfläche der Pflanzen abgelagert. Diese Substanzen seien als Benzolderivate idioblastären Vorkommens den ersteren gegenübergestellt. Sie sind fast stets wasserunlöslich, sehr sauerstoffarm oder O-frei. Hierher zählt die Gruppe der Terpene, viele Säuren, Alkohole, Aldehyde. Die Scheidung beider Gruppen ist nicht so scharf, als daß nicht manche Substanzen sowohl omnizellulär als idioblastär vorkommen könnten. Immerhin trifft aber die gegebene Unterscheidung in der größten Mehrzahl der Fälle zu.

§ 2.
Omnizellulär verbreitete Benzolderivate: ein- und mehrwertige Phenole.

Hydroxyderivate des Benzols oder Phenole sind sehr häufige Stoffwechselprodukte, besonders mehrwertige Phenole. Der chemische Charakter von Phenolen ist bekanntlich weit verschieden von aliphatischen primären, sekundären und tertiären Alkoholen: sie bilden beständige Alkaliverbindungen, sind nicht leicht zu verestern, sie bilden mit HNO_2 Nitrosoderivate, welche durch konz. H_2SO_4 leicht zu dunkelblauen Farbstoffen nicht näher bekannter Natur („Dichroine") kondensiert werden: Phenolreaktion von LIEBERMANN[1]). Dieser Reaktion stehen nahe die von PLUGGE[2]) angegebene Phenolprobe mit HNO_2 haltigem Hg $(NO_3)_2$, sowie die bekannte Probe von LASSAIGNE-MILLON; bezüglich der letzteren hat NASSE[3]) gezeigt, daß alle einwertigen Phenole Rotfärbung mit $Hg(NO_3)_2 + HgNO_3 + HNO_2$ geben. Häufig geben Phenole mit Eisenchlorid Farbenreaktionen (grün oder blau). Auch Furfurol + HCl gibt bei mehreren Phenolen eine blaue Reaktion [BAEYER[4])]. Über mikrochemische Erkennungsmerkmale von Phenolen hat BEHRENS[5]) Angaben geliefert. Zur quantitativen Bestimmung der einwertigen Phenole wird die Überführung in Tribromphenol oder auch Tri-Jodphenol benutzt. Die einschlägigen Methoden hat FRERICHS[6]) zusammenfassend dargestellt. Zur Abtrennung von Phenolen aus Gemischen von Pflanzenstoffen (ätherischen Ölen) sind die Angaben von KREMERS und SCHNEIDER[7]) zu vergleichen.

Über die Entstehung von Phenolen im Pflanzenorganismus ist noch nicht viel bekannt. Im Tierkörper entstehen Phenole leicht aus zugeführten Benzolkohlenwasserstoffen und werden als Phenolschwefelsäuren ausgeschieden. Umgekehrt dürften wohl in der Pflanze manche Benzolkohlenwasserstoffe durch Reduktion von Phenolen entstehen. Viele aromatische Säuren gehen sehr leicht unter Kohlensäureabspaltung in Phenole über. So liefert Orcinkarbonsäure schon beim Kochen mit Wasser Orcin. Man darf annehmen, daß solche Reaktionen in beiden Richtungen im Organismus nicht selten vollzogen werden. Ob die bekannte REIMERsche Synthese von Aldehyden[8]) aus Phenolen durch Alkali und Chloroform, und die entsprechende Synthese von Phenolkarbonsäuren durch Anwendung von Tetrachlorkohlenstoff statt Chloroform eine biochemische Bedeutung hat, ist nicht sichergestellt.

Das Phenol oder Karbolsäure, entdeckt 1834 durch RUNGE, kommt in sehr kleinen Mengen nach GRIFFITHS[9]) in Stamm, Nadeln und Zapfen von Pinus silvestris vor, aus denen es durch Digestion mit Wasser bei 80° C gewonnen wurde.

---

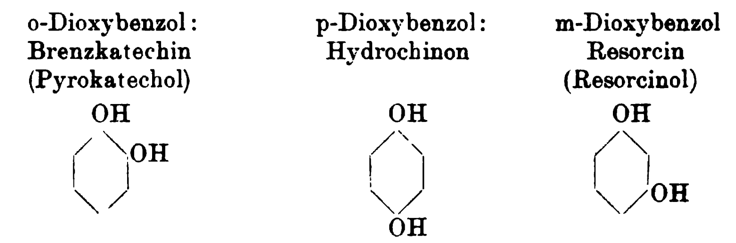
1) C. LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 1098 (1874). — 2) PLUGGE, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XI, p. 173 (1872); Bd. XIV, p. 13 (1875); Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 9 (1889). — 3) O. NASSE, Ber. naturforsch. Ges. Halle, 1879. Vgl. auch NICKEL, Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen, 2. Aufl., p. 5 (1890). — 4) A. v. BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. V, p. 25 (1872). — 5) H. BEHRENS, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XLII, p. 141 (1903). — 6) G. FRERICHS, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 214. — 7) E. KREMERS u. O. SCHREINER, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 147. — 8) REIMER, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 423 (1876). — 9) A. B. GRIFFITHS, Chem. News, Vol. XLIX, p. 95; Ber. chem. Ges., Bd. XVII, Ref. p. 171 (1884).

Ältere Stammteile enthielten	0,1221 Proz.
Jüngere „ „	0,0654 „
Blätter je nach Alter	0,0936—0,0315 Proz.
Zapfen	0,0773—0,0293 „

Näheres hierüber ist nicht bekannt.

Die homologen Phenole sind bei Phanerogamen nativ noch nicht gefunden. Daß p-Kresol als Abbauprodukt des Tyrosins bei der Eiweißfäulnis, und zwar anaërob oder bei Fäulnis unter nicht zu reichlichem Luftzutritt entsteht, wurde schon mehrfach erwähnt.

Viel häufiger als die einwertigen Phenole sind bereits die zweiwertigen Phenole als Produkte des pflanzlichen Stoffwechsels zu verzeichnen. Dies sind:



Natives Vorkommen von Brenzkatechin findet sich mehrfach angegeben. Nach FLÜCKIGERS (nicht unbestrittener) Meinung ist es im Kino vorgebildet. GORUP BESANEZ [1]) konstatierte es in sehr kleiner Menge in den grünen Blättern und im Safte der Beeren von Ampelopsis quinquefolia, KRAUS in herbstlich gefärbten Aesculusblättern; doch wurde die Richtigkeit dieser Angaben von PREUSSE [2]) bezweifelt. LIPPMANN [3]) fand im Rübenrohzucker Brenzkatechin. Von großem Interesse ist der Nachweis von Brenzkatechin in verschiedenen Salixarten durch WEEVERS [4]), woselbst es in genetischen Beziehungen zum Salizylalkohol zu stehen scheint. Welche chemischen Veränderungen zur Bildung von Brenzkatechin aus Salizylalkohol führen, ist aber noch nicht klargelegt. WEEVERS wies darauf hin, daß das Schwarzfärben absterbender Pflanzenteile öfters auf einer Oxydation des Brenzkatechins unter Mitwirkung einer Oxydase beruhen mag. Sehr häufig wird Brenzkatechin als Zersetzungsprodukt aromatischer Pflanzenstoffe erhalten, selbst (wie erwähnt) aus Zucker; und BÖRNSTEIN [5]) konnte selbst noch aus den pflanzlichen Resten der Steinkohle Brenzkatechin gewinnen.

Brenzkatechin ist in kaltem Benzol löslich, durch Bleiacetat fällbar, reduziert $AgNO_3 + NH_3$ in der Kälte, FEHLINGS Lösung beim Kochen; Eisenchlorid färbt Brenzkatechinlösungen grün, und bei Zusatz von etwas Na_2CO_3 schlägt die Farbe nach Violettrot um. Da es aus der o-Dioxybenzoësäure (Protokatechusäure) durch CO_2-Abspaltung zu erhalten ist, mag es bei Spaltungsvorgängen öfter aus dieser Säure entstehen.

Methyl-Brenzkatechin oder Guajakol ist im Buchenholzteer-Kreosot nachgewiesen. Dimethyl-Brenzkatechin oder Veratrol hat VERMERSCH [6])

1) v. GORUP BESANEZ, Ber. chem. Ges., Bd. IV, p. 905 (1871); Sitz.-Ber. med.-phys. Soc. Erlangen, 1873. — 2) C. PREUSSE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. II, p. 324 (1878). — 3) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XX, p. 3298 (1887). — 4) TH. WEEVERS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXIX, p. 229 (1903). — 5) BÖRNSTEIN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 4324 (1902). — 6) VERMERSCH, Rep. de Pharm., 1895, p. 387; Just bot. Jahresber., 1895, Bd. II, p. 379.

aus den Samen von Sabadilla officinalis erhalten, offenbar sekundär aus der dort vorkommenden Dimethylprotokatechusäure (Veratrumsäure) gebildet.

Resorcin, ein häufiges Produkt der Kalischmelze verschiedener Pflanzenstoffe, ist nativ noch nirgends gefunden. Doch ist sein Homologes, das Orcin

$$CH_3\cdot C\begin{matrix}\diagup CH = C\cdot OH \diagdown \\ \diagdown CH = C\cdot OH \diagup\end{matrix} CH$$

als Spaltungsprodukt der Orcinkarbonsäure oder Orsellinsäure in verschiedenen Flechten in kleiner Menge öfters nativ vorhanden. Auch andere Homologe dürften sich noch nachweisen lassen.

Hydrochinon kennt man als Glykosid: Arbutin von zahlreichen Pflanzen, doch gab HESSE [1]) auch freies Hydrochinon von den Blüten der Protea mellifera (2—5 Proz.) an, und nach RIVIÈRE und BAILHACHE [2]) kommt Hydrochinon in den Blattknospen von Pirus communis vor. Das Arbutin wurde 1852 durch KAWALIER [3]) zuerst aus den Blättern von Arctostaphylos uva ursi dargestellt, und ist besonders bei den Ericaceen und nahestehenden Gruppen recht verbreitet; z. B. in Gaultheria procumbens [DROELLE [4])], in verschiedenen Pirolaceen [SMITH [5])], in Kalmia latifolia und angustifolia [KENNEDY, DEIBERT [6])]. Für Vaccinium Vitis Idaea ist durch KANGER [7]) und KARGES [8]) neben Arbutin auch freies Hydrochinon in Blättern und Blüten nachgewiesen. Das „Vacciniin" [CLAASSEN [9])], sowie das „Oxycoccin" desselben Autors sind offenbar mit Arbutin identisch. Eine Zusammenfassung der Kenntnisse über Arbutin gab VULPIUS [10]). Nach einem auf Arbutin wirksamen Enzym in den genannten Pflanzen dürfte wohl noch mit Erfolg nachzusuchen sein. Emulsin spaltet das Glykosid. Daß der Arbutinpaarling Hydrochinon ist, erkannte zuerst STRECKER [11]). Arbutin gibt mit Phosphormolybdänsäure und Ammoniak Blaufärbung: Reaktion von JUNGMANN. Die Zusammensetzung von Arbutin ist $C_{12}H_{16}O_7$. Es gibt eine blaue Eisenreaktion.

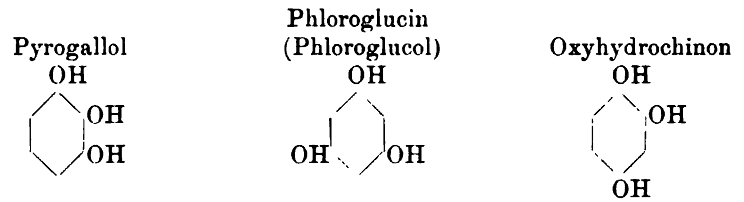
Methylarbutin wies zuerst SCHIFF [12]) als Begleiter des Arbutins in den Erikaceen nach, nachdem schon HLASIWETZ und HABERMANN [13]) das Vorkommen von Methylhydrochinon in kleiner Menge unter den Spaltungsprodukten von Arbutinpräparaten nachgewiesen hatten. Synthetisch ist Methylarbutin sowohl von Arbutin aus als von Methylhydrochinon aus zugänglich.

---

1) O. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCXC, p. 317 (1896). — 2) G. RIVIÈRE u. G. BAILHACHE, Compt. rend., Tome CXXXIX, p. 81 (1904). — 3) KAWALIER, Lieb. Ann., Bd. LXXXII, p. 241 (1852); Bd. LXXXIV, p. 356 (1852). — 4) F. DROELLE, Amer. journ. pharm. (4), Vol. XVIII, p. 229 (1887). — 5) E. N. SMITH, ibid. (4), Vol. XI, p. 549 (1881). — 6) KENNEDY, ibid., 1875, p. 5; DEIBERT, ibid., 1886. — 7) A. KANGER, Arch. exp. Path., Bd. L, p. 46 (1903). — 8) M. KARGES, Dissert. Dorpat, 1902; Just bot. Jahresber., 1902, Bd. II, p. 32. — 9) CLAASSEN, Chem. News, Vol. LII, p. 78 (1885); Amer. journ. pharm., 1886, p. 321. — 10) G. VULPIUS, Arch. Pharm., Bd. CCXXIII, p. 432 (1885). Ferner ZWENGER u. HIMMELMANN, Lieb. Ann., Bd. CXXIX, p. 203; MAISCH, Amer. journ. pharm., Vol. XLVI, p. 314 (1874). — 11) STRECKER, Lieb. Ann., Bd. CVII, p. 228; Bd. CXVIII, p. 292. — 12) SCHIFF, Lieb. Ann., Bd. CCVI, p. 159 (1881); Bd. CCXXI, p. 365 (1883); Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 1841 (1882). — 13) HLASIWETZ u. HABERMANN, Lieb. Ann., Bd. CLXXVII, p. 334 (1875); Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 2686 (1883); Mon. Chem., Bd. IV, p. 753 (1883); MICHAEL, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 2097 (1881).

Für die Genese des Arbutins im Organismus ist das gleichzeitige Vorkommen von Chinasäure in den genannten Erikaceen wichtig. Chinasäure gibt bei Oxydation Hydrochinon $C_7H_{12}O_6 + O = C_6H_6O_2 + CO_2 + 3\,H_2O$. Es dürfte daher das Hydrochinon ein oxydatives Abbauprodukt der Chinasäure sein. Vielleicht gibt es in Vaccinium auch eine auf Chinasäure wirksame Oxydase. Chinasäure selbst könnte aus Zucker entstehen, doch läßt sich hier keine bestimmte Vermutung äußern.

Von den dreiwertigen Phenolen:



wurde das Phloroglucin häufig als ein Stoffwechselprodukt angegeben. Pyrogallol, dessen Karbonsäure die Gallussäure ist, aus welcher es schon von BRACONNOT durch trockene Destillation gewonnen wurde, könnte immerhin noch als Spaltungsprodukt der Gallussäure in kleiner Menge nativ gefunden werden. Es ist übrigens relativ giftig [BOVET[1])]. Alle seine Derivate geben eine rote Farbenreaktion mit Jod [NASSE[2])]; es gibt eine rote Eisenreaktion. Oxyhydrochinon kennt man als pflanzliches Stoffwechselprodukt gleichfalls noch nicht.

Das Phloroglucin entsteht häufig und leicht aus verschiedenen aromatischen Pflanzenbestandteilen. Da die Farbenreaktionen des Phloroglucins: zinnoberrote Färbung mit Toluidinnitrat und KNO_2 und Niederschlag [WESELSKY, WEINZIERL[3])], ferner die Rotfärbung mit Vanillin und HCl unter Bildung von Phloroglucin-Vanillein:

$$C_6H_3\begin{cases}-OH\\-OCH_3\\-CH\cdot C_6H_2\cdot(OH)_3\end{cases}$$

[LINDT[4])] auch von Derivaten des Phloroglucin gegeben werden und z. B. durch HCl leicht Phloroglucin abgespalten werden kann, so muß man mit der Annahme, es handle sich in den zahlreichen Fällen des positiven Ausfalles dieser Reaktionen um freies natives Phloroglucin, vorsichtig sein [MÖLLER[5])]. In der Tat haben kritische Untersuchungen von HARTWICH und WINCKEL[6]) in letzter Zeit nachgewiesen, daß freies Phloroglucin sich aus keinem der die Vanillin-HCl-Reaktion zeigenden Pflanzenorgane isolieren läßt, sondern wahrscheinlich allenthalben nur Gerbstoffe, welche vom Phloroglucin abstammen, vorhanden sein dürften. Wo verholzte Membranen mit Stoffen, die leicht Phloroglucin abspalten, imbibiert sind, gelingt die rote Farbenreaktion des Holzes mit HCl allein [MULDER, HARTIG, BOEHM[7])]. Dies ist das „Cyanogen" WIGAND[8])

1) V. BOVET, Journ. prakt. Chem., Bd. XIX, p. 445; Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 2012 (1879). — 2) O. NASSE, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 1166 (1884). — 3) P. WESELSKY, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 216 (1876); TH. v. WEINZIERL, Österr. bot. Zeitschr., Bd. XXVI, p. 285 (1876). — 4) O. LINDT, Zeitschr. wiss. Mikrosk., Bd. II, p. 495 (1885). — 5) H. MÖLLER, Ber. pharm. Ges., Bd. VII, p. 344 (1897). — 6) C. HARTWICH u. M. WINCKEL, Arch. Pharm., Bd. CCXLII, p. 462 (1904); MAX WINCKEL, Über das angebliche Vorkommen des Phloroglucins in den Pflanzen, Dissert. Bern, 1904. — 7) MULDER, Physiol. Chem. (1844), p. 449, 472, 477, 493; HARTIG, Bot. Ztg., 1855, p. 222; BOEHM, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 1862, Bd. II, p. 399. — 8) WIGAND, Bot. Ztg., 1862, p. 121.

und das „Xylophilin" v. HÖHNEL[1]). WIESNER[2]) hat das Verdienst, die Rolle des Phloroglucins bei dieser Reaktion aufgedeckt zu haben. Mit alkoholischer Hadromallösung und Salzsäure kann man Phloroglucin und Phloroglucin leicht abspaltende Stoffe ebenso nachweisen [CZAPEK[3])]. Mit Hilfe der oben genannten Reaktionen wiesen WEINZIERL, sowie WAAGE[4]) Phloroglucin abspaltende Stoffe oder freies Phloroglucin sehr verbreitet nach, besonders in der Rinde, im Phellogen von Holzpflanzen, vor allem der Pomaceen und Prunaceen, weniger im Holze, am reichlichsten in älteren Rinden. WAAGE sah Phloroglucinreaktion auch im Mark, Phloëmparenchym, Rindenparenchym, Haaren, Laubblättern, Blütenteilen, und konstatierte das Vorkommen dieser Reaktion in Vakuolen lebenden Protoplasmas.

Phloroglucin ist sublimierbar; die wässerige Lösung schmeckt süß, gibt eine blaue Eisenreaktion, ist durch Bleiacetat, auch durch Methylenblau fällbar. Es entsteht relativ leicht durch Kondensation aliphatischer Säureester. Denkwürdig ist die Synthese des Phloroglucin durch BAEYER[5]) aus Malonsäure-Äthylester mit Natrium bei 145°. Hierbei wird zunächst Natrium-Phloroglucintrikarbonsäureester gebildet, welcher in der Kalischmelze Phloroglucin liefert:

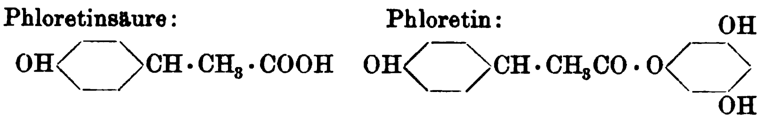
$$2\ \begin{array}{c} COO\cdot C_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COO\cdot C_2H_5 \end{array} \xrightarrow{+\,Na} \begin{array}{l} COO\cdot C_2H_5 \\ |\ \diagup\!\!-H\cdot C_2H_5O\cdot CO\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5 \\ C \\ |\ \diagdown Na \\ COO\cdot C_2H_3 \end{array} \xrightarrow{+\,Na_2}$$

$$\longrightarrow \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ C_2H_5OOC\cdot NaC \qquad CNa\cdot COO\cdot C_2H_5 \\ | \qquad\qquad | \\ CO \qquad\quad CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ C\cdot Na\cdot COO\cdot C_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C\cdot OH \\ HC \diagup\!\!\diagdown CH \\ HO\cdot C \diagdown\!\!\diagup C\cdot OH \\ CH \end{array}$$

Vom Phloroglucin kennt man eine Reihe natürlicher Glykoside.

Phloridzin, ein Begleiter des Phloroglucin in verschiedenen Rosaceen, besonders in den Blattknospen und in der Wurzelrinde von Pirus Malus, entdeckt 1835 durch DE KONINCK und STAS[6]), hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{24}O_{10} + 2\,H_2O$, und zerfällt bei der Hydrolyse in Traubenzucker und Phloretin: $C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{14}O_5$ [RENNIE, STRECKER[7])]; daß die früher sog. „Phlorose" Traubenzucker ist, zeigten SCHUNCK und MARCHLEWSKI[8]). Phloretin $C_{15}H_{14}O_5$ kommt in den Pflanzen vielleicht auch frei vor. MICHAEL[9]) erkannte, daß es den Phloroglucinester der p-Oxy-Hydratropasäure oder Phloretinsäure darstellt.

1) v. HÖHNEL, Wien. Akad., Bd. LXXVI (I), p. 698 (1877). — 2) J. WIESNER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXVII (I), p. 60 (1878). — 3) CZAPEK, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVII, p. 161 (1899). — 4) TH. WAAGE, Ber. bot. Ges., Bd. VIII, p. 250 (1890). — 5) A. v. BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 3454 (1885). Vgl. über eine andere Synthese: SM. JERDAN, Journ. chem. soc., Vol. LXXI, p. 1106 (1897). — 6) DE KONINCK, Lieb. Ann., Bd. XV, p. 75, 258; J.-S. STAS, Ann. chim. phys. (2), Tome LXIX, p. 367 (1838); Tome LXI, p. 151 (1836); RIVIÈRE u. BAILHACHE, l. c. — 7) E. RENNIE, Journ. chem. soc., 1887, Bd. I, p. 634; STRECKER, Lieb. Ann., Bd. LXXIV, p. 184 (1850). Auch SCHIFF, Ber. chem. Ges., Bd. II, p. 743 (1869). — 8) SCHUNCK u. MARCHLEWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 942 (1893). — 9) MICHAEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 2686 (1894).



ROCHLEDERS „Isophloridzin" ist mit Phloridzin identisch [SCHIFF [1])].

Glycyphyllin im Wasserextrakte der Blätter und des Stengels von Smilax glycyphylla von C. ALD. WRIGHT und RENNIE [2]) gefunden, ist ein Glykosid der Zusammensetzung $C_{21}H_{24}O_9 + 3\,H_2O$ und liefert bei der Hydrolyse Rhamnose und Phloretin.

Hesperidin, das Glykosid unreifer und reifer Citrusfrüchte [1828 LEBRETON [3])], leicht durch Einlegen dieser Früchte in Alkohol in Sphäriten auszufällen [PFEFFER [4])] kommt bei Citrus nicht nur im Fruchtparenchym, sondern in allen Achsen- und Blattorganen vor, niemals jedoch in den Sekreträumen enthalten. ZENETTI [5]) gibt Hesperidin auch für die Blätter von Barosma crenatum an, SCHULZE [6]) für eine Reihe anderer Barosmaarten, Toddalia aculeata Lam. und Skimmia japonica Thunb., so daß wir das Hesperidin als eine bei den Rutaceen nicht selten vorkommende Substanz anzusehen haben. Nach A. E. VOGL [7]) enthalten aber auch die grünen Teile von Scrophularia nodosa Hesperidin. HILGER und HOFFMANN [8]) erkannten die Glykosidnatur der Substanz und fanden, daß neben Zucker das Hesperitin entsteht, aus dem durch Verseifung Phloroglucin und Hesperitinsäure gewonnen werden können. WILL, sowie TANRET [9]) entdeckten, daß der entstehende Zucker Traubenzucker und Rhamnose ist. Infolgedessen wird die Spaltungsgleichung des Hesperidins $C_{50}H_{60}O_{27}$ geschrieben:

$$C_{50}H_{60}O_{27} + 3\,H_2O = C_6H_{14}O_6 + 2\,C_6H_{12}O_6 + C_{32}H_{28}O_{12}$$

Über das Trisaccharid des Glykosides ist Näheres nicht bekannt. Das Hesperitin, nach PERKIN [10]) $C_{32}H_{28}O_{12}$, wurde in seiner Konstitution durch TIEMANN und WILL [11]) aufgeklärt, welche nachwiesen, daß die darin als Phloroglucinester vorkommende Hesperitinsäure Meta-Oxy-Para-Methoxyl-Zimmtsäure oder Isoferulasäure ist:

CH = CH·COOH (Benzolring mit OH und OCH_3)

Hesperitin wäre somit: CH = CH·CO·O (Ring mit OH, OH) — Benzolring mit OH und OCH_3

(nach PERKIN doppelt zu nehmen).

Entsprechend seiner angegebenen Konstitution, liefert die Hesperitinsäure bei der Oxydation Isovanillin:

1) SCHIFF, Lieb. Ann., Bd. CCXXIX, p. 371 (1885). — 2) C. R. ALDER WRIGHT u. C. H. RENNIE, Journ. chem. soc., Vol. XXXIX, p. 237 (1881); RENNIE, ibid., 1886, p. 857; Chem. News, Vol. LIV, p. 258 (1886); Amer. journ. pharm. (4), Vol. XVIII, p. 263 (1887). — 3) LEBRETON, Journ. de pharm., Vol. XIV, p. 377 (1828). — 4) W. PFEFFER, Bot. Ztg., 1874, p. 529. — 5) P. ZENETTI, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIII, p. 104 (1895). Diosmin: P. SPICA, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 527 (1888) = Hesperidin. — 6) HILM. SCHULZE, Beihefte bot. Centr., Bd. XII, p. 55 (1902). — 7) A. E. VOGL, Pharm. Journ. Tr., Vol. IV, p. 2, 101 (1896). — 8) A. HILGER u. E. HOFFMANN, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 26, 685 (1876). — 9) W. WILL, Ber. chem. Ges., Bd. XX, p. 1186 (1887); C. TANRET, Bull. soc. chim., Tome XLIX, p. 20 (1888). — 10) PERKIN, Proc. chem. soc., 1898/99, No. 198, p. 185. — 11) TIEMANN u. WILL, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 946 (1881).

$$COH\left\langle\begin{matrix}CH=C\cdot OH\\CH\text{——}CH\end{matrix}\right\rangle C\cdot OCH_3$$

Naringin (Isohesperidin), ein in allen Teilen von Citrus decumana vorkommendes Glykosid (1857, DE VRIJ), vom Hesperidin durch HOFFMANN[1]) unterschieden, identisch mit dem Isohesperidin, Aurantiin der Autoren, ist besonders reichlich in den Blättern enthalten. WILL[2]) entdeckte die Spaltung des Naringin $C_{23}H_{28}O_{12}$ in Rhamnose und das phenolartige Naringenin; letzteres wird bei der Verseifung durch Kali gespalten in Phloroglucin und p-Cumarsäure (Naringeninsäure). Naringenin ist somit p-Cumarsäure-Phloroglucinester:

$$OH\langle\quad\rangle CH=CH\cdot COO\langle\quad\rangle\begin{matrix}OH\\ \\OH\end{matrix}$$

Nach TANRET[3]) soll übrigens etwas Naringin gemeinsam mit Hesperidin auch in der Rinde der bitteren Orangen vorkommen.

Wenig bekannte Aurantiaceenglykoside sind noch Aurantiamarin von TANRET[4]), Limonin von BERNAYS[5]), Murrayin $C_{18}H_{22}O_{10}$ aus Murraya exotica L. (1869 DE VRIJ und BLAS), welches bei der Hydrolyse Murrayetin $C_{12}H_{12}O_5$ liefert, Aeglein aus Aegle sepiaria [PENZIG[6])]. — Barosmin (Diosmin) von SPICA[7]) ist wohl identisch mit Hesperidin.

Die physiologische Rolle und der Chemismus der Entstehung des Phloroglucins in der Pflanze sind fast völlig unerforscht. Daß dieses Phenol irgendwo in erheblichem Maße sich aktiv am Stoffwechsel beteiligt, ist unerwiesen, vielleicht auch nicht wahrscheinlich angesichts der Erfahrung, daß ziemlich große Phloroglucinmengen mit Rindenabschuppung, Blätterfall etc. aus der Pflanze entfernt werden. WAAGE suchte durch Versuche, in welchen Neubildung von Phloroglucin während der Keimung, sowie in Blättern, die auf Zuckerlösung schwammen, konstatierbar war, die Ansicht zu stützen, daß es aus Stärke und Zucker gebildet wird; doch sind derartige chemische Beziehungen durch dergleichen Erfahrungen durchaus nicht einwandfrei bewiesen. NICKEL[8]) dachte an Beziehungen zu Inosit. Da Phloroglucin mit Natriumamalgam leicht in Trioxyhexahydrobenzol oder Phloroglucit:

$$CHOH\left\langle\begin{matrix}CH_2\text{—}CHOH\\CH_2\text{—}CHOH\end{matrix}\right\rangle CH_2$$

überzuführen ist, und verschiedene Synthesen aus aliphatischen Säureestern möglich sind, ist für das Phloroglucin die Entstehung aus hydrierten Benzolderivaten oder aliphatischen Verbindungen allerdings heute leichter vorstellbar als für andere Benzolderivate; doch würden erst sorgfältige Feststellung von Begleitstoffen und Stoffwechselversuche eine bestimmt zielende Meinung gestatten.

1) E. HOFFMANN, Arch. Pharm., Bd. CCXIV, p. 139 (1879). — 2) W. WILL, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 1311 (1885); Bd. XX, p. 295 (1887). — 3) TANRET, Compt. rend., Tome CII, p. 518 (1886). — 4) TANRET, Compt. rend., Tome CII, p. 1518. — 5) BERNAYS, Repert. Pharm., Tome LXXI, p. 306. Vgl. auch HOFFMANN, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 690 (1876). — 6) O. PENZIG, Just bot. Jahresber., 1882, Bd. I, p. 87, 413. — 7) SPICA, Gazz. chim. ital., 1888, Vol. XVIII, p. 1; Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 755. — 8) NICKEL, Bot. Centr., Bd. XLV, p. 396 (1890).

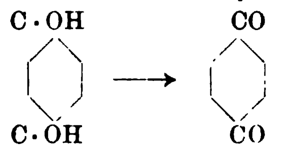
Die von GAUTIER[1]) unterschiedenen Isomeren des Phloroglucin: Önoglucin, Querciglucin, Isophloroglucin, dürften wohl mit Phloroglucin selbst zusammenfallen.

Über das Gossypol, welches **MARCHLEWSKI**[2]) aus Baumwollsamen darstellte, und welches die Zusammensetzung $C_{13}H_{12}O_2(OH)_2$ hat, ist Näheres noch unbekannt.

§ 3.

Chinone.

Die Chinone möchte man a priori, da sie in manchen Fällen, wie bei der Entstehung von Benzochinon aus Hydrochinon:



sehr leicht aus Phenolen gebildet werden, für häufigere Vorkommnisse im Stoffwechsel halten, als es tatsächlich der Fall zu sein scheint. Das gewöhnliche Benzochinon hat erst BEIJERINCK[3]) als Stoffwechselprodukt der Streptothrix chromogena aufgefunden; es ist durch seine kräftig oxydierenden Eigenschaften, die Farbstoffbildung, die schwärzliche Färbung des Gelatinesubstrates mit $FeCl_3$, ferner durch die Chinhydronbildung mit Hydrochinon leicht nachzuweisen. Es ist eine durch den starken eigentümlichen Geruch und die gelbe Farbe der Kristalle sehr ausgezeichnete Substanz. BEIJERINCK sieht das Pepton des Substrates als Quelle der Chinonbildung an. Von Interesse ist das Vorkommen von Chinon im Tierreiche, in den Hautdrüsen von Julus terrestris [BÉHAL und PHISALIX[4])].

Der in schönen goldgelben Kristallen aus der Wurzel von Pereziaarten erhältliche Stoff, früher „Pipitzahoinsäure" genannt, ist gleichfalls ein Chinon [ANSCHÜTZ[5])] und wurde deshalb in Perezon umgetauft [MYLIUS[6])]. Perezon $C_{15}H_{20}O_3$ ist ein Oxychinon der Struktur

O
OH
$-C_9H_{17}$
O

Von sonstigen chinonartigen Pflanzenstoffen ist nur angegeben das Rhinacanthin aus der Wurzel von Rhinacanthus communis: $(C_{14}H_{18}O_4)x$ [LIBORIUS[7])] und das Tectochinon, ein Chinon $C_{18}H_{16}O_2$ aus dem Teakholze von Tectona grandis (Verbenacee) [ROMANIS[8])]. Nach A. ROSOLL[9]) soll der gelbe Farbstoff der Blüten von Helichrysumarten (Helichrysin) ebenfalls chinonartigen Charakter haben.

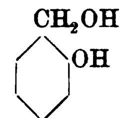
1) A. GAUTIER, Compt. rend., Tome XC, p. 1003 (1880). — 2) L. MARCHLEWSKI, Journ. prakt. Chem., Bd. LX, p. 84 (1899). — 3) BEIJERINCK, Centr. Bakt. (II), 1900, p. 2. — 4) BÉHAL u. PHISALIX, Compt. rend., Tome CXXXI, p. 1004 (1900). — 5) ANSCHÜTZ, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 709 (1885). — 6) MYLIUS, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 480, p. 936 (1885); DUYK, Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 60. — 7) P. LIBORIUS, Dorpater Naturforsch. Ges., 1880. — 8) R. ROMANIS, Journ. chem. soc., 1887, Vol. I, p. 868; Chem. News, Vol. LVIII, p. 290; Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 71. — 9) A. ROSOLL, Monatshefte Chem., Bd. V, p. 94 (1884).

§ 4.

Phenolalkohole, Phenolaldehyde, Phenolketone.

Während von nicht hydroxylierten aromatischen Alkoholen und Aldehyden keine einzige Substanz omnizellulären Vorkommens bekannt geworden ist, sondern diese Stoffe sämtlich in Sekretbehältern zur Produktion kommen, finden wir unter den Phenolalkoholen und deren Oxydationsprodukten einige ubiquitär verbreitete Vertreter; sie kommen meist als Glykoside gebunden vor.

Das Salicin, ein für die meisten Salix- und Populusarten charakteristisches Glykosid, kommt in der Rinde in größter Menge vor, fehlt aber den anderen Organen der Salicineen gleichfalls nicht. In Salix wurde es 1830 durch LEROUX [1]) entdeckt; nach WICKES [2]) noch zu bestätigenden Angaben findet es sich außerdem in den Blütenknospen von Spiraeaarten und in Crepis foetida. Salicin $C_{13}H_{18}O_7$ liefert bei der Hydrolyse Traubenzucker und o-Oxybenzylalkohol oder Salizylalkohol (Saligenin)



[PIRIA [3])]. Bei eingreifender Behandlung mit HCl entsteht bei der Spaltung ein harziges Kondensationsprodukt, das Saliretin $C_{14}H_{14}O_3$, nach der Gleichung $2\,C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_{14}O_3$. Salicin liefert eine braune, Salizylalkohol eine blaue Eisenreaktion. Mit H_2SO_4 gibt Salicin eine rote Farbenreaktion und bei Wasserzusatz einen roten Niederschlag. Zum Aufsuchen des Salicins in den Geweben wurde die Schwefelsäureprobe durch BABIKOFF [4]) angewendet.

Salicinerein $C_{15}H_{20}O_7$, in Salix cinerea, ist ein von JACOBY [5]) angegebenes, in dieser Weidenart neben Salicin vorkommendes Glykosid, dessen Spaltungsprodukte nicht näher gekannt sind. Salix acutifolia soll noch ein weiteres Glykosid enthalten.

Populin, das in vielen Pappelarten, aber auch in Salix purpurea beobachtete, oft mit Salicin zusammen vorkommende Glukosid $C_{20}H_{22}O_8$, entdeckt 1831 durch BRACONNOT [6]), ist Benzoylsalicin. Es gibt bei der Hydrolyse Traubenzucker, Salizylalkohol und Benzoësäure. Kochen mit Baryt oder Kalkmilch spaltet das Populin in Benzoësäure und Salicin. Die Konstitution des Populins und Salicins ist demnach in folgender Weise anzunehmen:

---

1) LEROUX, Ann. chim. phys. (2), Tome XLIII, p. 440 (1830); PELOUZE u. GAY LUSSAC, ibid., Tome XLIV, p. 220; PESCHIER, ibid., p. 418; BECK, Amer. journ. pharm., 1891, p. 581. — 2) WICKE, zit. in Husemann-Hilgers Pflanzenstoffe, Bd. I, p. 476. — 3) R. PIRIA, Ann. chim. phys. (2), Tome LXIX, p. 281 (1838); (3), Tome XIV, p. 257 (1845); Lieb. Ann., Bd. LVI, p. 35 (1845); Bd. LXXXI, p. 245 (1852); Compt. rend., Tome XX, p. 1631 (1845); GERHARDT, Ann. chim. phys. (3), Tome VII, p. 215 (1843). Über Salicinspaltung vgl. auch A. VOSWINKEL, Ber. pharm. Ges., Bd. X, p. 31 (1900). — 4) BABIKOFF, Just bot. Jahresber., 1874, Bd. II, p. 825; DOTT, ibid., 1886, Bd. I, p. 199. — 5) F. JACOBY, Dissert. Dorpat, 1890. — 6) H. BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2), Tome XLIV, p. 296 (1830). Konstitution: PIRIA, ibid. (3), Tome XXXIV, p. 278 (1852); Lieb. Ann., Bd. XCVI, p. 375 (1855).

Salicin: $C_6H_4(CH_2OH)(O \cdot C_6H_{11}O_5)$ — Populin: $C_6H_4(CH_2{-}O \cdot OC \cdot C_6H_5)(O \cdot C_6H_{11}O_5)$

Salicin wie Populin werden durch Mandelemulsin gespalten (PIRIA), auch durch Hefeenzym. Aus der Weidenrinde ist, wie es scheint, noch kein auf Salicin wirksames Enzympräparat dargestellt worden.

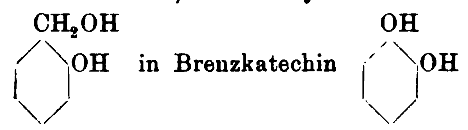
Durch vorsichtige Oxydation des Salicin mit HNO_3 erhält man das Salizylaldehyd-Glykosid, das Helicin, $C_{13}H_{16}O_7$:

$$COH \langle \begin{matrix} C \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5 = CH \\ CH \text{———————} CH \end{matrix} \rangle CH,$$

welches als natürliches Vorkommnis in Salicaceen möglicherweise noch zu erwarten wäre. Doch hat BEIJERINCK [1]) angegeben, daß das Spiraein aus Spiraeaarten ein Salizylaldehyd-Glukosid sein soll. Ein isomeres Glukosid ist nach JOWETT und POTTER [2]) in der Rinde von Salix discolor Mühlb. enthalten (1 Proz.), das Salinigrin, welches bei der Hydrolyse Meta-Oxybenzaldehyd und Traubenzucker liefert. Salinigrin ist daher:

$C_6H_4(COH)(O \cdot C_6H_{11}O_5)$

THEORIN [3]) versuchte zuerst an der Hand der mikrochemisch angewendeten Schwefelsäurereaktion des Salicins die physiologische Bedeutung der Salicineenglykoside zu erforschen, und kam zur Ansicht, daß diese Substanzen beim Austreiben der Knospen in ansehnlichem Maße verbraucht werden, somit als Reservestoffe zu betrachten sind. WEEVERS [4]) nahm diese Untersuchungen mit Hilfe besserer Methoden auf analytischem Wege wieder auf, mit dem Resultate, daß wirklich der größte Teil des in den Zweigrindenzellen enthaltenen Glykosides beim Austreiben der Knospen verschwindet und verbraucht wird. Das Saligenin konnte WEEVERS in den Knospen nicht finden, hingegen aber Brenzkatechin, so daß die Möglichkeit besteht, daß Salizylalkohol



in irgend einer noch unbekannten Weise übergeht. Nach WEEVERS wird in den Blättern tagsüber neues Salicin gebildet, welches während der Nacht verschwindet, und zwar durch Spaltungsvorgänge, in denen Brenzkatechin formiert wird. In der Rinde nimmt der Salicingehalt am Tage ab und in der Nacht zu. Bezüglich des Populins konnte WEEVERS jedoch zu analogen Resultaten nicht gelangen. Jedenfalls fordern diese interessanten Beobachtungen zur weiteren Verfolgung auf.

1) BEIJERINCK, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 425 (1899). Über Helicin vgl. A. REES, Dissert. Berlin; Chem. Centr., 1886, p. 723. — 2) JOWETT u. POTTER, Proc. chem. soc., Vol. XVI, p. 89 (1900); Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 803. — 3) THEORIN, Just bot. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 87; 1886, Bd. I, p. 106. — 4) TH. WEEVERS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXIX, p. 229 (1903). Zur Physiologie der Glykoside ferner W. RUSSELL, Compt. rend., Tome CXXXIX, p. 1230 (1904).

Eine weitere hier zu behandelnde Gruppe ist jene der Vanillinglykoside.

Vanillin selbst, der (3)-Methoxyläther des Protokatechu- oder (3,4)-Dioxybenzaldehydes

COH
(Benzolring) OCH_3
OH

ist als nativer Pflanzenstoff vielfach angegeben worden, doch ist keiner dieser Befunde einwandfrei bewiesen worden. Für die Vanillaarten ist es bekannt, daß die frischen Früchte keinen Vanillingeruch besitzen, sondern denselben erst nach dem Trocknen zeigen, zugleich mit der Ausscheidung kristallinischen Vanillins an der Außenseite. Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß das Vanillin als solches in der Pflanze nicht präformiert ist. BEHRENS[1]) gibt an, daß der geruchlose Saft frischer Vanilleblätter, mit verdünnter H_2SO_4 gekocht, deutlichen Vanillegeruch annimmt. BUSSE[2]) konnte analoge Erfahrungen an den Früchten von Van. Pompona machen. Da BUSSE aber auch festgestellt hat, daß Emulsineinwirkung auf den Fruchtsaft gleichfalls Vanillingeruch entstehen läßt, liegt es nahe, an ein präformiertes Vanillinglykosid zu denken. DE RAWTON[3]) hat in den Früchten und in der Wurzel von Avena sativa Vanillinglukosid gefunden. Ein solches Glukovanillin ist schon vor längerer Zeit synthetisch von HAARMANN und REIMER[4]) durch vorsichtige Oxydation des Coniferins mit Chromsäure dargestellt worden. Coniferin:

$$\underset{O\cdot C_6H_{11}O_5}{\overset{CH=CH\cdot CH_2OH}{\bigcirc}}\,OCH_3 \xrightarrow{+O_2} \underset{O\cdot C_6H_{11}O_5}{\overset{COH}{\bigcirc}}\,OCH_3 + CH_3\cdot COOH$$

Glukovanillin wird tatsächlich ebenfalls durch Emulsin gespalten. LECOMTE[5]) nimmt an, daß bei der Vanillinentstehung nicht nur Hydrolyse eines Glukovanillins unterläuft, sondern durch eine Oxydase das Vanillinglykosid erst aus Coniferin gebildet wird. Da die Muttersubstanzen bisher aus den Vanillafrüchten nicht isoliert wurden, läßt sich über die Berechtigung der genannten Hypothesen noch kein definitives Urteil fällen. Das auf den Vanillefrüchten ausgeschiedene Vanillin wurde zuerst von BLEY[6]) als eigentümliche Substanz erkannt. Vanillin selbst oder Vanillin abspaltende Substanzen sind aber weitverbreitet bei Pflanzen. Fundorte sind die Blüten von Nigritella suaveolens [LIPPMANN[7])], Wasserextrakt des Samens von Lupinus albus [CAMPANI und GRIMALDI[8])], Spargelsprosse, neben Coniferin [LIPPMANN[9])], im rohen Rübenzucker

---

1) J. BEHRENS, Tropenpflanzer, Bd. III, p. 299 (1899). — 2) W. BUSSE, Zeitschr. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, Bd. III, p. 21 (1900); Mitteil. a. d. kais. Gesundheitsamt, 1900. — 3) OL. DE RAWTON, Compt. rend., Tome CXXV, p. 797 (1897). — 4) HAARMANN u. REIMER, Chem. Zeitg., Bd. VIII, p. 1233 (1885). — 5) H. LECOMTE, Compt. rend., Tome CXXXIII, p. 745 (1901); SCHIMMEL, Pharm. Ztg., Bd. XLVII, No. 29 (1902). — 6) BLEY, Brandes Arch. Pharm., Bd. XXXVIII, p. 132 (1831). — 7) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 3409 (1894). — 8) G. CAMPANI u. GRIMALDI, Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 377. — 9) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 3335 (1885).

[SCHEIBLER[1])], in den als „Maté" gebräuchlichen Ilexblättern [POLENSKE und BUSSE[2])], in verschiedenen Harzen: Asa foetida [SCHMIDT[3])], Siambenzoë [JANNASCH und RUMP[4])]; im Kork nach BRÄUTIGAM[5]); WIESNER und SINGER[6]) haben Vorkommen von Vanillin neben Coniferin in verholzten Zellmembranen behauptet, und die rote Phloroglucinreaktion des Holzes auf das Vanillin bezogen. Dies ist nach eigenen Erfahrungen nicht ganz zutreffend, indem die bekannte „Ligninreaktion" auf der Gegenwart des Hadromals [Bd. I, p. 569, CZAPEK[7])] beruht. Doch ist es nicht ausgeschlossen, daß im Wasserextrakte von Holz, wie ihn SINGER durch andauerndes Kochen herstellte, wirklich etwas Vanillin vorhanden ist, welches möglicherweise aus dem Hadromal durch Oxydation entsteht, wie denn auch in der Sulfitlauge der Cellulosefabrikation Vanillin zu finden ist[8]). GRAFE[8]) gewann Vanillin ferner durch Erhitzen von Holzmehl im geschlossenen Rohr mit Wasser auf 180°, neben viel Brenzkatechin. Das Vanillin ist wahrscheinlich auch hier aus dem Hadromal entstanden. Hadromal dürfte ein Phenylpropenylderivat mit (3, 4) substituiertem Kern:

CH = CH·COH?

—?

?

sein, welches demnach wie Coniferylalkohol Vanillin liefert. Übrigens ist zu beachten, daß Hadromal selbst im Geruche an Vanillin erinnert und auch einen ähnlich gelegenen Schmelzpunkt besitzt. HELL[9]) fand Vanillin in vertorften, als „Fichtelit" bezeichneten Stämmen von Pinus uliginosa. Vanillin gibt eine blaue Eisenreaktion, eine hellrote Fällung mit Phloroglucin und Salzsäure, und liefert eine Natriumbisulfit-Doppelverbindung. Letztere benützten TIEMANN und HAARMANN[10]) zur quantitativen Vanillinbestimmung. Auch die Kenntnis der Konstitution des Vanillins verdanken wir TIEMANN und HAARMANN[11]). MOULIN[12]) hat eine Vanillinbestimmungsmethode unter Überführung in Pikrinsäuremethylester durch rauchende HNO_3 angegeben. Über Auffindung von Vanillin in Harzen sind die Angaben von DIETERICH[13]) zu vergleichen. Synthetisch erhält man Vanillin z. B. durch Oxydation von p-Nitro-Methoxyzimmtsäure-Methylester [ULRICH[14])].

Das von WEGSCHEIDER[15]) aus Opiansäure synthetisch erhaltene Isomere des Vanillins, das Isovanillin oder (4)-Methoxyl-Dioxybenzaldehyd

---

1) SCHEIBLER, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 335 (1880). Auch LIPPMANN, ibid., p. 662. — 2) J. POLENSKE u. BUSSE, Arbeiten kais. Gesundheitsamt, Bd. XV, p. 171 (1898). — 3) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXXIV, p. 434 (1886). — 4) P. JANNASCH u. CHR. RUMP, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1634 (1878). — 5) W. BRÄUTIGAM, Pharm. Centralhalle, Bd. XXXVII, p. 424 (1896). In Kartoffelschalen: Pharm. Ztg., Bd. XLV, p. 165 (1900). — 6) WIESNER u. SINGER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXXV, (1), Maiheft 1882. — 7) F. CZAPEK, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVII, p. 141 (1899). — 8) TOLLENS u. J. B. LINDSEY, Lieb. Ann., Bd. CCLVII, p. 341 (1891); V. GRAFE, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CXIII, Abt. I, Mai 1904, p. 267. — 9) C. HELL, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 498. — 10) TIEMANN u. HAARMANN, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1115 (1875). — 11) Dieselben, ibid., Bd. VII, p. 608 (1874). — 12) A. MOULIN, Bull. soc. chim. (3), Tome XXIX, p. 278 (1903). — 13) K. DIETERICH, Pharm. Centralhalle, Bd. XXXVII, p. 424 (1896). — 14) ULRICH, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 2571 (1885). — 15) WEGSCHEIDER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXXVI (II), p. 956 (1882).

COH / OH / OCH_3

ist zwar die Stammsubstanz einer Reihe von pflanzlichen Stoffwechselprodukten, selbst aber im Pflanzenreiche noch nicht gefunden worden.

Piperonal, der Methylenäther des (3, 4)-Dioxybenzaldehyds oder Methylenprotokatechualdehyd

COH / O / O—CH_2

auch Heliotropin genannt, ist nicht selten als Begleitsubstanz des Vanillins gefunden worden, und möglicherweise ebenfalls als Glykosid präformiert. Es fand sich vor in den Früchten von Vanilla pompona („Vanillon"), in manchen Formen von Van. planifolia [auf Tahiti [1]], in den Blüten der Nigritella suaveolens [LIPPMANN [2]], dürfte wohl auch in den Blüten von Heliotropium peruvianum vorkommen. Piperonal entsteht unter anderem als Oxydationsprodukt der Piperinsäure.

Coniferin, ein Glykosid, aus dem, wie erwähnt, durch Oxydation leicht Vanillin erhalten wird, schließt sich an die besprochenen Substanzen am besten an, ebenso das Syringin. Es ist nicht ausgeschlossen, daß Coniferin auch im Stoffwechsel tatsächlich die Muttersubstanz von Vanillin werden kann; vielleicht gilt dasselbe auch vom Hadromal, das mit dem Coniferin in physiologischem Zusammenhange zu stehen scheint. Das Coniferin, ein im Kambialsafte aller Coniferen reichlich vorkommendes Glykosid, im Safte der Lärche 1861 durch TH. HARTIG [3]) entdeckt („Laricin"), von KUBEL [4]) in weiterer Verbreitung gefunden und „Coniferin" benannt, dürfte wohl in jedem jugendlichen Xylem vorkommen, wenn ich auch die Meinung von MOLISCH [5]), welcher die Thymol-HCl-Reaktion aller verholzten Membranen als Coniferinreaktion ansieht, nicht zu teilen vermag. Die bei Holz eintretende schöne blaue Reaktion mit Thymol-HCl, welche MOLISCH zuerst angegeben hat, gibt reines Coniferin nach meinen Beobachtungen nicht. Im älteren Holze dürfte das Coniferin vollständig in Hadromal übergeführt sein. LIPPMANN [6]) wies Coniferin im verholzten Gewebe der Zuckerrübe, im Spargel und in der Wurzel von Scorzonera hispanica nach. Die Konstitution des Coniferins wurde von TIEMANN und HAARMANN [7]) vollständig aufgeklärt; es ist der Ester des Coniferylalkohols mit Traubenzucker. Die Spaltungsgleichung des Coniferins ist:

$$C_{16}H_{22}O_8 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{10}H_{12}O_3.$$

---

1) Vgl. TIEMANN u. HAARMANN, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1287 (1876); BUSSE, Arbeiten kais. Gesundheitsamt, Bd. XV (1898); SCHMIDT, Zeitschr. f. Naturwiss., Bd. LV, p. 117 (1882). — 2) LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 3409 (1894). — 3) TH. HARTIG, Jahrbuch für Förster, Bd. I, p. 263 (1861). — 4) KUBEL, Journ. prakt. Chem., Bd. XCVII, p. 243 (1866). — 5) H. MOLISCH, Ber. bot. Ges., Bd. IV, p. 301 (1886). — 6) v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 44 (1883); Bd. XVIII, p. 3335 (1885). — 7) TIEMANN u. HAARMANN, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 608 (1874); Bd. VIII, p. 1127 (1875); Bd. IX, p. 410 (1876); Bd. XI, p. 667 (1878).

Coniferylalkohol ist ein (3)-Methoxyl-(4)-Dioxy-Zimmtalkohol

$$CH = CH—CH_2OH$$

OCH_3

OH

Emulsin aus Mandeln vermag Coniferin zu spalten. Es ist noch zu untersuchen, ob nicht im Kambialsafte coniferinhaltiger Holzgewächse ein auf Coniferin wirksames Enzym oder eine Oxydase, welche Coniferylalkohol verändert, vorkommt. Coniferin gibt keine Eisenreaktion; mit Salzsäure oder Phenol + HCl entsteht eine schön blaue Reaktion. Coniferylalkohol liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Vanillin, bei der Reduktion mit Natriumamalgam ergibt er Eugenol oder Allyl-(3)-Methoxyl-Brenzkatechin (Allyl-Guajakol).

Syringin oder Lilacin, Ligustrin [1841, BERNAYS [1])], wurde bisher in der Rinde von Syringa und Ligustrum konstatiert, sodann auch bei Robinia Pseudacacia [POWER [2])]. Nach SCHELL [3]) ist es vorwiegend im Rindenparenchym der Syringazweige lokalisiert, so wie im Mesophyll, ohne aber den anderen Organen dieser Pflanze zu fehlen. Seine glykosidische Natur erkannte KROMAYER [4]); es liefert bei der Hydrolyse Traubenzucker und Syringenin nach der Gleichung:

$$C_{17}H_{24}O_9 + H_2O = C_{11}H_{14}O_4 + C_6H_{12}O_6.$$

Für das Syringenin führte KÖRNER [5]) (1888) den Nachweis, daß es sich um einen Methoxy-Coniferylalkohol handle von der Form:

$$CH = CH—CH_2OH$$

H_3CO OCH_3

OH

Syringin ist mithin:

$$CH = CH—CH_2OH$$

H_3CO OCH_3

$O \cdot C_6H_{11}O_5$

Bei der Oxydation von Syringin entsteht Syringasäure-Glykosid, aus welchem durch Hydrolyse Syringasäure:

COOH

H_3CO OCH_3

OH

erhalten wird (Methoxylvanillinsäure). Vielleicht ist in der Robiniarinde Glyko-Syringasäure präformiert, da POWER hieraus Syringasäure erhalten konnte. Syringasäure steht in Beziehungen zur Sinapinsäure (p. 238). Auch Syringin gibt mit konzentrierten Mineralsäuren eine dunkelblaue Farbenreaktion.

Von Phenolketonen kennt man bereits eine größere Anzahl als Stoffwechselprodukte von Pflanzen.

1) F. BERNAYS, Buchners Rep., Bd. XXXIV, p. 348 (1841); Lieb. Ann., Bd. XL, p. 319 (1841); MEILLET, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVI, p. 316 (1842). — 2) FR. B. POWER, Pharm. journ. Tr., 1901, p. 275. — 3) J. SCHELL, Just bot. Jahresber., 1873, p. 596. — 4) KROMAYER, Arch. Pharm., Bd. CV, p. 9 (1872). — 5) W. KÖRNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXII (III), p. 106 (1888); Chem. Centr., 1888, Bd. II, 1098.

Ortho-oxyacetophenon:

$$C_6H_4(OH)\cdot CO\cdot CH_3$$

entdeckten DUNSTAN und HENRY[1]) im Holze der Rubiacee Chione glabra DC. neben etwas Methyläther dieser Substanz.

Das Paeonol, aus der Wurzel von Paeonia Moutan, eine mit Wasserdämpfen flüchtige Substanz, ist nach WILL[2]) ein Methyläther des Resacetophenon oder (2, 4)-Dioxy-Acetophenon:

$$C_6H_3(CO\cdot CH_3)(OH)(OCH_3)$$

Nach NAGAI[3]) gibt es keine Bisulfitverbindung.

Iridin, aus dem Rhizom von Iris florentina, ist nach G. DE LAIRE und TIEMANN[4]) das Glykosid eines aromatischen Diketons, des Irigenin $C_{18}H_{16}O_8$. Die Spaltungsgleichung ist:

$$C_{24}H_{26}O_{13} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{18}H_{16}O_8.$$

Irigenin liefert bei der Behandlung mit Kalilauge Ameisensäure, Iridinsäure $C_9H_{11}O_3\cdot COOH$ und Iretol $C_7H_8O_4$. Die Iridinsäure liefert beim Erhitzen unter CO_2-Abspaltung das Phenol Iridol, enthält 1 OH und 2 OCH_3-Gruppen. Methyliridol gibt, mit $KMnO_4$ oxydiert, Trimethylgallussäure. Die Konstitution und der Zusammenhang dieser Substanzen ist:

Iridinsäure $CH_2\cdot COOH$, H_3CO, OH, OCH_3 ⟶ Iridol CH_3, H_3CO, OH, OCH_3 ⟶ Methyliridol CH_3, H_3CO, OCH_3, OCH_3

⟶ Trimethylgallussäure $COOH$, H_3CO, OCH_3, OCH_3

Das Iretol ist ein methoxyliertes Phloroglucin von der Formel

$$C_6H_2(OCH_3)(OH)_3$$

1) W. R. DUNSTAN u. T. A. HENRY, Proc. chem. soc., 1898—99, p. 220; Journ. chem. soc., Vol. LXXV, p. 66 (1898). — 2) W. WILL, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 1776 (1886). — 3) NAGAI, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 2847 (1891). — 4) G. DE LAIRE u. TIEMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 2010 (1893).

Seine Bindung mit Iridinsäure ist diejenige eines α-Diketons, keine ätherartige, von der Form:

$$(OCH_3)(OH)(OCH_3)C_6H_2-CH_2-CO-CO-C_6H_2(OH)(OCH_3)(OH)(OH)$$

Dem Irigenin wird daher von LAIRE und TIEMANN folgende Konstitution gegeben:

$$(OCH_3)(OCH_3)(OH)C_6H_2-CH_2-CO-CO-C_6H(OH)(OCH_3)(OH)(a)(OH)$$

bei a hat man sich wahrscheinlich die Verknüpfung des Zuckerrestes im Iridin zu denken. Über Reaktionen des Iretol vergleiche man auch die Angaben von NICKEL[1]).

Ketoncharakter haben ferner die an anderer Stelle besprochenen Phloretin und Maclurin, welche in anderer Hinsicht wieder als Derivate des Phloroglucins aufgefaßt werden können:

Maclurin $(OH)_3C_6H_2-CO-C_6H_3(OH)_2$
Phloretin $(OH)_3C_6H_2-CO-CH\cdot CH_2-C_6H_4(OH)$

Wie CIAMICIAN und SILBER[2]) dargelegt haben, schließen sich an diese Substanzen eine Reihe von Stoffen an, welche in den als Cotorinde und Paracotorinde im Handel vorkommenden Laurineenrinden [nach ELBORNE[3]) von Laurus gigantea abstammend] enthalten sind. Auch diese ketonartigen Stoffe können als Phloroglucinderivate aufgefaßt werden. Beschrieben wurden:

Cotogenin	$C_6H_2(OCH_3)_3-CO-C_6H_3(OH)_2$	F 154°
Protocotoin	$C_6H_2(OCH_3)_2\cdot OH-CO-C_6H_3(O_2CH_2)$	F 141°
Oxyleucotin	$C_6H_2(OCH_3)_3-CO-C_6H_3(O_2CH_2)$	F 134°

Ferner Cotoin $C_{22}H_{18}O_6$ und Paracotoin $C_{19}H_{12}O_6 = C_6H_3\cdot CH_2O_2\cdot C_5H_3O$ [JOBST[4])], Leukotin $C_{21}H_{20}O_6$, Hydrocotoin $C_{22}H_{20}O_6$, wahrscheinlich $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$ [CIAMICIAN und SILBER[5])], Cotonetin $C_{20}H_{16}O_5$ [JOBST und HESSE[6])]. Die Konstitution des Cotoin ist nach POLLAK[7]):

$$(OCH_3)(OH)(OH)C_6H_2-CO\cdot C_6H_5$$

Dicotoin und Pseudodikotoin von HESSE[8]) sind keine einheitlichen Sub-

1) E. NICKEL, Chemik.-Ztg., Bd. XVIII, p. 531; Ber. pharm. Ges., 1894. — 2) G. CIAMICIAN u. SILBER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 1627 (1894); Bd. XXVIII, p. 1393 (1895). — 3) W. ELBORNE, Pharm. Journ. Tr., 1893/94, p. 168. — 4) J. JOBST, Buchners Rep. Pharm., Bd. XXV, p. 23 (1876); Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1633 (1876); JOBST u. HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 249 (1877); Lieb. Ann., Bd. CXCIX, p. 17 (1879). Über Cotoin ferner PERKIN u. H. W. MARTIN, Journ. chem. soc., Vol. LXXI, p. 1149 (1897). — 5) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 299 (1891). — 6) JOBST u. HESSE, l. c. — 7) POLLAK, Monatshefte Chem., Bd. XXII, p. 996 (1901). — 8) HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 1182 (1894); Bd. XXVIII, p. 2507; Lieb. Ann., Bd. CCLXXXII, p. 191 (1894); CIAMICIAN u. SILBER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 1549 (1895).

stanzen. Ein Begleitstoff der erwähnten Stoffe in der wahren Cotorinde ist das Phenylcumalin:

C_6H_5—⟨ring⟩CO, O [CIAMICIAN und SILBER [1]].

§ 5.

Phenolsäuren.

Bis auf eine einzige Angabe von O. LOEW [2]), wonach Benzoësäure diffus in den Gewebszellen der Früchte von Vaccinium Vitis idaea vorkommen soll, ist Benzoësäure ubiquitären Vorkommens nicht bekannt, sondern stets nur als Bestandteil des Inhaltes von Sekreträumen. Desto häufiger sind die Oxysäuren des Benzols beobachtet worden, mit ihren Abkömmlingen, vor allem die o-Oxybenzoësäure oder

Salicylsäure. Verschiedene Pflanzen sollen in ihrem Gewebssafte freie Salicylsäure führen. GRIFFITHS [3]) stellte Salicylsäure aus Yuccablättern und den Stengeln und Blättern verschiedener Liliaceen dar; das Vorkommen in Barosma [„Buccoblätter“: WAYNE [4])], Gewürznelken, Blüten von Spiraea Ulmaria [LOEWIG und WEIDMANN [5])] wird von MANDELIN [6]) bezweifelt. Hingegen fand MANDELIN Salicylsäure im Kraute der Spir. Ulmaria, in der Ipecacuanhawurzel und in Reseda odorata. Neben Magnesiumtartrat gibt DRAGGENDORFF [7]) freie Salicylsäure im Kraute von Viola tricolor an. Doch scheinen die Samen dieser Pflanze, sowie das Kraut von V. odorata nach MANDELIN auch eine Substanz zu enthalten, welche erst beim Kochen mit Salzsäure Salicylsäure abspaltet. Ferner wies DESMOULIÈRES [8]) in verschiedenen Violaarten Salicylsäure nach, doch gelang es noch nicht, der Muttersubstanz der Salicylsäure habhaft zu werden. Ungemein verbreitet ist der Methylester der Salicylsäure im Pflanzenreiche, aus dem manchmal die freie Salicylsäure abgespalten sein mag. Zuerst wurde durch CAHOURS [9]) das ätherische Öl der Gaultheria procumbens als Methylsalicylat erkannt (1843), KÖHLER [10]) wies Salicylsäuremethylester in einer ganzen Reihe anderer Gaultheriaarten nach. Ein zweiter altbekannter Fundort des Salicylsäuremethylesters ist Betula lenta. Hier zeigte schon PROCTER [11]), daß wahrscheinlich nativ ein Glykosid vorliegt, welches in Zucker und „Wintergrünöl“ spaltbar ist. Dieses Glykosid stellten SCHNEEGANS und GEROCK [12]) in neuerer Zeit wirklich dar; das

1) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 841; LEBEN, ibid., Bd. XXIX, p. 1673 (1896). — 2) O. LOEW, Journ. prakt. Chem., Bd. XIX, p. 309 (1879). — 3) GRIFFITHS, Chem. News, Vol. LX, p. 59 (1889). — 4) WAYNE, Amer. journ. pharm. (4), Vol. VI, p. 18 (1876). — 5) LOEWIG u. WEIDMANN, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIX, p. 236 (1840). — 6) MANDELIN, Sitz.-Ber. Dorpater Naturforsch. Ges., 1882, p. 400, 409; Dissert. Dorpat, 1881. — 7) DRAGGENDORFF, Dorpater Naturforsch. Ges., Bd. V, p. 77 (1880). — 8) A. DESMOULIÈRES, Journ. pharm. chim. (6), Tome XIX, p. 121 (1904). — 9) A. CAHOURS, Compt. rend., Tome XVI, p. 853; Tome XVII, p. 1348 (1843); Ann. chim. phys. (3), Tome X, p. 327 (1844). — 10) H. KÖHLER, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 246 (1879). — 11) W. PROCTER jun., Journ. prakt. Chem., Bd. XXIX, p. 467 (1843); PETTIGREW, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. XIV, p. 167 (1883). — 12) SCHNEEGANS u. GEROCK, Arch. Pharm., Bd. CCXXXII, p. 437 (1894); Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 326; 1895, Bd. II, p. 134.

Betulin oder Gaultherin $C_{14}H_{18}O_8 + H_2O$ ist kristallisierbar und wird in der Birkenrinde von einem Enzym, der Betulase oder Gaultherase begleitet, welche das Glykosid in Traubenzucker und Salicylsäuremethylester spaltet. Emulsin wirkt auf Gaultherin nicht ein. Gaultherin und Gaultherase finden sich ferner im Stengel von Monotropa Hypopitys [BOURQUELOT [1])], im Hypokotyl von Faguskeimlingen [TAILLEUR [2])]; in den Blütenknospen von Spiraea Ulmaria fanden SCHNEEGANS und GEROCK Gaultherin, ebenso BOURQUELOT [3]), der auch das Enzym daraus gewann. Gaultherase spaltet nach BEIJERINCK [4]) ferner das Spiräin oder Salicylaldehyd-Glykosid der Spiräen. Auch viele Polygalaarten führen Gaultherin und dessen Spaltungsprodukte [LANGBECK, BOURQUELOT, REUTER, KREMERS und JAMES, VAN ROMBURGH, SCHNEEGANS [5])]; sodann Lindera Benzoin [KREMERS und JAMES [6])], die Blätter einiger Erythroxylonarten (ROMBURGH, l. c.). Bemerkenswert ist endlich der in neuester Zeit erbrachte Nachweis [TRAPHAGEN und BURKE, WINDISCH, UTZ und anderer Autoren [7])], daß viele Beerenfrüchte Salicylsäure (zum größten Teil wahrscheinlich als Methylester) enthalten, besonders Fragaria und Rubus Idaeus.

Salicylsäure ist an der violetten Eisenreaktion leicht zu erkennen; doch verhindert Gegenwart anderer stärkerer Säuren, wie Zitronensäure, den Eintritt dieser Reaktion [8]). Salicylsäure läßt sich unter manchen Bedingungen mit den Wasserdämpfen abdestillieren, am besten ist ihre Abtrennung durch Chloroformextraktion anzuwenden. Angaben über die Scheidung der Salicylsäure von anderen Pflanzensäuren lieferte SCHMITZ-DUMONT [9]). Der Methylester ist eine schwere, eigentümlich riechende Flüssigkeit.

Metaoxybenzoësäure kennt man nicht als pflanzliches Stoffwechselprodukt. Mit Paraoxybenzoësäure aber ist nach PIUTTI und COMMANDUCCI [10]) die Catalpasäure aus den unreifen Früchten der Catalpa bignonioides identisch. Vielleicht ist diese Säure als Glykosid präformiert. Eine größere Zahl von wichtigen Verbindungen zählt in die Gruppe der Cumarsäure. Die Cumarsäuren sind Oxyderivate der Zimmtsäure:

1) BOURQUELOT, Compt. rend., Tome CXXII, p. 1002 (1896). — 2) P. TAILLEUR, Compt. rend., Tome CXXXII, p. 1235 (1901). — 3) BOURQUELOT, Compt. rend., l. c. Ältere Literatur hierüber: LOEWIG, Pogg. Ann., Bd. XXXVI, p. 383 (1835); Ann. chim. phys. (2), Tome LXI, p. 219 (1836); DUMAS, ibid., Tome LXIX, p. 326 (1838); ETTLING, ibid. (3), Tome I, p. 490 (1841); WICKE, Lieb. Ann., Bd. LXXXIII, p. 175 (1852). — 4) BEIJERINCK, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 425 (1899). — 5) LANGBECK, Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 106; BOURQUELOT, Compt. rend., Tome CXIX, p. 802 (1894); Bull. soc. bot., Tome XLI. p. XXXVII (1894); L. REUTER, Arch. Pharm. (3), Bd. XXVII, p. 309; KREMERS u. JAMES, Just bot. Jahresber., 1898, Bd. II, p. 31; P. VAN ROMBURGH, Rec. trav. chim., Tome XIII, p. 421 (1894); ibid., p. 425; SCHNEEGANS, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 117; 1895, Bd. II, p. 500. — 6) KREMERS u. JAMES, Pharm. Review, Vol. XVI, No. 3 (1898); Chem. Centr., 1898, Bd. I, p. 991. — 7) TRAPHAGEN u. BURKE, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXV, p. 242 (1902); WINDISCH, Zeitschr. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, Bd. VI, p. 447 (1903); UTZ, Österr. Chemik.-Ztg., Bd. VI, p. 385 (1903); MASTBAUM, Chemik.-Ztg., Bd. XXVII, p. 829 (1903); JABLIN-GONNET, Chem. Centr., 1903, Bd. II. p. 1132. — 8) Vgl. hierzu O. LANGKOPF, Pharm. Centralhalle, Bd. XLI, p. 335 (1900); J. E. GEROCK, ibid., p. 453. L. ROSENTHALER, Arch. Pharm., Bd. CCXLII, p. 563 (1904). — 9) W. SCHMITZ-DUMONT, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 603; H. PELLET, Beckurts Jahresber. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, Bd. XII, p. 84 (1902). — 10) PIUTTI u. COMMANDUCCI, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 50.

Zimmtsäure	Orthocumarsäure	Paracumarsäure	Metacumarsäure
CH=CH·COOH	CH=CH·COOH (OH ortho)	CH=CH·COOH (OH para)	CH=CH·COOH (OH meta)

Orthooxyzimmtsäure ist in zwei stereoisomeren Formen, der Cumarinsäure, zu welcher das Cumarin:

CH, CH, CO, O

als Lakton gehört, und der Orthocumarsäure bekannt. Freie Cumarinsäure geht sofort in Cumarin über. Orthocumarsäure ist beständig. Paracumarsäure ist von Interesse wegen ihrer physiologischen Beziehungen zum Tyrosin, und wird durch bakterielle Einwirkung auf Tyrosin gebildet. Der Äthylester einer Methoxylparacumarsäure wurde von THRESH[1]) im Rhizom von Hedychium spicatum konstatiert. Die Bildung der p-Cumarsäure bei der Spaltung von Naringin wurde schon erwähnt (p. 547). Die Verbindung aus Hedychium ist:

$$COO \cdot C_2H_5—CH = CH—C_6H_4—OCH_3.$$

Metacumarsäure ist als physiologisches Vorkommnis in Pflanzen nicht beobachtet.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Cumarsäuren entstehen unter Wasserstoffanlagerung und Lösung der Doppelbindung die den Oxybenzoësäuren homologen Hydrocumarsäuren:

Ortho-	Para-	Metahydrocumarsäure
$CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (OH ortho)	$CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (OH para)	$CH_2 - CH_2 \cdot COOH$ (OH meta)

Die Parahydrocumarsäure entsteht aus Tyrosin bei Einwirkung von Bakterien durch Desamidierung:

Tyrosin $CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH$ (C₆H₄, OH) $\xrightarrow{+H_2}$ p-Hydrocumarsäure $CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (C₆H₄, OH) $+ NH_3$

Aber auch die o-Hydrocumarsäure ist beobachtet als Cumarinsalz in Melilotus officinalis: Melilotsäure: ZWENGER und BODENBENDER[2]).

1) J. C. THRESH, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, Ref. p. 583 (1884). — 2) ZWENGER u. BODENBENDER, Lieb. Ann., Bd. CXXVI, p. 257.

Cumarin ist das innere Anhydrid der Cumarinsäure [SCHIFF[1]]:

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH = CH - CO \\ O \text{———————} | \end{matrix}$$

Aus o-Cumarsäure wird es nicht gewonnen, wohl aber aus Acet-o-cumarsäure. Da man Acetylorthocumarsäure aus Salicylaldehyd durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat herstellen kann, ist Cumarin der vollständigen Synthese zugänglich [TIEMANN und HERZFELD, GNEHM[2]]. VOGEL[3]) unterschied bei seiner Untersuchung der Tonkabohnen das Cumarin noch nicht von Benzoësäure; dies geschah erst durch BOULLAY und BOUTRON-CHARLAND[4]), und GUIBOURT beschrieb das Cumarin zuerst als besondere Substanz. Cumarin ist im Pflanzenreiche außerordentlich verbreitet, wie die vorhandenen Zusammenstellungen [z. B. LOJANDER[5])] lehren.

Bei Farnen: verschiedene Adiantumarten; Lindsaea cultrata Sw. [GRESHOFF[6])]; Monokotyledonen: Phoenix dactylifera; Gräser: Anthoxanthum, Hierochloa, Milium effusum, Cinna arundinacea; Orchideen: Angraecum fragrans, Nigritella, Orchis militaris[7]), Aceras.

Dikotyledonen: Herniaria, Ruta, Prunus Mahaleb, Dipterix, Pteropus, Melilotus, Toluifera, Alyxia stellata, Samen von Myroxylon Pereirae [GERMAN[8])], Rinde und Harz von Ceratopetalum apetalum [SCHIMMEL[9])], Knollen von Vitis sessiliflora Bak. [PECKOLT[10])]; Acanthaceen: Peristrophe angustifolia Nees [MOLISCH[11])]; Rubiaceen: Galium triflorum [COTZHAUSEN[12])], Asperula odorata; Compositen: Ageratum mexicanum [MOLISCH und ZEISEL[13])], Liatris odoratissima[14]).

Cumarin ist unzersetzt sublimierbar, was zum Nachweise in Pflanzen von NESTLER[15]) benützt wurde. Allgemein läßt sich beobachten, daß der Cumaringeruch erst beim Welken der Pflanzen hervortritt. Man hat deswegen mehrfach daran gedacht, daß das Cumarin auf irgend eine Weise erst beim Tode der Pflanzen frei wird, ohne daß diese Fragen bisher in umfassender kritischer Weise eine Behandlung gefunden hätten. Die Vermutung, daß Umlagerung der o-Cumarsäure in Cumarinsäure bei der Bildung des Cumarins eine Rolle spielt, ist naheliegend, und wird sowohl durch die Überführbarkeit des Cumarin in Orthocumarsäure durch KOH-Behandlung [E. FISCHER[16])], als durch den Nachweis des Vor-

---

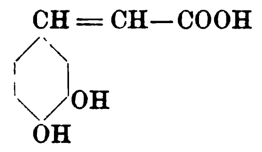
1) SCHIFF, Ber. chem. Ges., Bd. V, p. 665 (1872). — **2**) TIEMANN u. HERZFELD, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 283 (1877); R. GNEHM, ibid., Bd. XIV, p. 262 (1881). — **3**) A. VOGEL, Gilberts Ann., Bd. LXIV, p. 161 (1820); Berzelius' Jahresber., Bd. VI, p. 250 (1827). — **4**) BOULLAY u. BOUTRON-CHARLAND, Journ. de pharm., 1825, p. 480. Sonst von älterer Lit.: FONTANA, Berzelius' Jahresber., Bd. XIV, p. 311 (1835); GUILLEMETTE, ibid., Bd. XVI, p. 227 (1837); DELALANDE, Ann. chim. phys. (3), Tome VI, p. 343 (1842); Lieb. Ann., Bd. XLV, p. 332 (1843); KOSMANN, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXIII, p. 55 (1844); BLEIBTREU, Lieb. Ann., Bd. LIX, p. 177 (1846); GOBLEY, Journ. prakt. Chem., Bd. L, p. 286 (1850). — **5**) LOJANDER, Just Jahresber., 1887, Bd. I, p. 181. — **6**) GRESHOFF, Ber. pharm. Ges., Bd. IX, p. 214 (1899). — **7**) POULSEN, Bot. Centr. (1883), Bd. XV, p. 415. — **8**) H. GERMAN, Amer. journ. pharm., Vol. LXVIII, p. 234 (1896). — **9**) SCHIMMEL & Comp., Bericht über 1890. — **10**) PECKOLT, Zeitschr. allgem. österr. Apothek.-Ver., 1893, p. 829. — **11**) MOLISCH, Ber. bot. Ges., Bd. XIX, p. 530 (1901). — **12**) S. v. COTZHAUSEN, Amer. journ. pharm. (4), Vol. VI, p. 405 (1876). — **13**) MOLISCH u. ZEISEL, Ber. bot. Ges., Bd. VI, p. 353 (1888). — **14**) Vgl. Just bot. Jahresber., 1874, Bd. II, p. 947. — **15**) NESTLER, Ber. bot. Ges., Bd. XIX, p. 350 (1901). — **16**) E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 479.

kommens der o-Cumarsäure in Melilotus, Angraecum und Ageratum gestützt; doch haben die kritischen Untersuchungen von ZEISEL [1]) nicht unbedingte Sicherheit dieser Annahme erweisen können.

Die von HECKEL, SCHLAGDENHAUFFEN und REEB [2]) als „Pseudocumarin" benannten cumarinartig riechenden Substanzen aus Coronilla scorpioides (Formel $C_7H_4O_2$) und aus der Wurzel von Dorstenia Klaineana (Formel $C_{12}H_5O_3$) bedürfen noch weiterer Aufklärungen.

Eine weitere physiologisch wichtige Gruppe von Phenolsäuren gliedert sich an die Dioxyzimmtsäuren an und deren Derivate.

Kaffeesäure ist die (3,4)-Dioxyzimmtsäure:



Ihr (3)-Methoxyläther ist die aus der Asa foetida zu erhaltende Ferulasäure; ihr (4)-Methoxyläther ist die schon erwähnte Hesperetinsäure (p. 546). Kaffeesäure gibt eine dunkelgrüne Eisenreaktion und mit Phloroglucin + HCl eine ganz ähnliche Farbenreaktion wie Hadromal. Sie wurde 1831 durch PFAFF [3]) entdeckt. Kaffeesäure ist wahrscheinlich ein sehr verbreiteter Pflanzenstoff; freie Kaffeesäure fand KÖRNER [4]) in China cuprea-Rinde, HOFMANN [5]) in Conium maculatum, und diesen Befunden dürften sich wohl noch andere hinzufügen lassen. Die Kaffeegerbsäure, angegeben von Samen, Blüten und Blättern der Coffea arabica (PFAFF), der Wurzel von Chiococca racemosa, den Blättern von Ilex paraguariensis [ROCHLEDER und HLASIWETZ [6])], Scrophularia nodosa [KOCH [7])], den Samen von Strychnos nux vomica und vielen anderen Fundorten, wird gewöhnlich als Glykosid der Kaffeesäure betrachtet, doch ist diese von HLASIWETZ herrührende Angabe nach den Untersuchungen von RUNDQVIST [8]) nicht zutreffend. Kaffeegerbsäure $C_{34}H_{32}O_{18}(OH)_6$ liefert zwar mit 5 Proz. H_2SO_4 gekocht Kaffeesäure, aber keinen Zucker. Hingegen haben auch in neuerer Zeit CAZENEUVE und HADDON [9]) behauptet, daß die Kaffeegerbsäure bei der Spaltung eine Hexose liefert. Die Konstitution der Kaffeegerbsäure soll sein

$$C_6H_3\begin{cases}CH = CH \cdot COOH \\ O \cdot C_6H_{11}O_5 \\ O \cdot C_6H_{11}O_5\end{cases};$$

sie soll auch ein Osazon liefern. KUNZ-KRAUSE [10]) fand, daß getrocknete

1) MOLISCH u. ZEISEL, Ber. bot. Ges., Bd. VI, p. 353 (1888). — 2) F. SCHLAGDENHAUFFEN u. REEB, Zeitschr. allgem. österr. Apothek.-Ver., Bd. L, No. 18 (1896); HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., Tome CXXXIII, p. 940 (1901). — 3) PFAFF, Berzelius' Jahresber., Bd. XII, p. 208 (1833); Schweigg. Journ., Bd. LXII, p. 31 (1831); Bd. LII, p. 324 (1828). — 4) G. KÖRNER, Ber. chem. Ges., Bd. XV, Ref. p. 2624 (1882). — 5) A. W. HOFMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1922 (1883). — 6) ROCHLEDER u. HLASIWETZ, Lieb. Ann., Bd. LXVI, p. 35 (1848); Bd. LXXVI, p. 339 (1850); Bd. CXLII, p. 219; KUNZ-KRAUSE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 613 (1893). — 7) F. KOCH, Arch. Pharm., 1895, p. 48. Fernere Angaben über Verbreitung: GAUCHER, Just bot. Jahresber., 1895, Bd. II, p. 378; H. KUNZ-KRAUSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 1617 (1897). — 8) C. RUNDQVIST, Pharm. Post, Bd. XXXIV, p. 425 (1901). Auch L. GRAF, Zeitschr. angew. Chem., 1901, p. 1077. — 9) CAZENEUVE u. HADDON, Compt. rend., Tome CXXIV, p. 1458 (1897). — 10) H. KUNZ-KRAUSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXX. p. 1617 (1897).

Kaffeesäure auf 200° im H-Strom erhitzt quantitativ in Vinylbrenzkatechin übergeht $C_6H_3 \cdot CH = CH_2 \cdot (OH)_2$.

Umbelliferon, ein (4)-Oxycumarin:

```
      CH = CH—CO
     /\         |
    |  O--------
    |  |
     \/
     OH
```

ist ein häufiges Produkt der trockenen Destillation von Umbelliferenharzen, jedoch als native Substanz bisher selten angegeben worden. ZWENGER und SOMMER[1]) fanden freies Umbelliferon in der Rinde von Daphne Mezereum; nach EIJKMAN[2]) ist das Skimmetin, das aromatische Spaltungsprodukt des Glykosides Skimmin $C_{15}H_{16}O_8$ aus Skimmia japonica vielleicht mit Umbelliferon identisch. Auch im Sagapenharz wurde Umbelliferon angegeben[3]). Umbelliferon riecht cumarinartig, seine wässerigen Lösungen haben blaue Fluoreszenz und geben mit KOH Gelbfärbung. Herniarin aus Herniaria hirsuta ist nach BARTH und HERZIG[4]) derselbe Methyläther des Umbelliferon, welcher schon früher von TIEMANN und REIMER synthetisch dargestellt war. Als Herniarin wurde aber auch ein ganz anderer glykosidischer Bestandteil der Pflanze bezeichnet[5]). Eine fernere Gruppe verbreiteter Produkte des pflanzlichen Stoffwechsels kann als Abkömmlinge von Trioxyzimmtsäuren angesehen werden.

Zwei isomere Laktone aus dieser Gruppe, welche beide als Glykoside im Organismus präformiert sind, sind das Daphnetin oder (3,4)-Dioxycumarin und das Äskuletin oder (4,5)-Dioxycumarin:

```
Daphnetin  CH = CH—CO          Äskuletin  CH = CH—CO
           /\         |                   /\         |
          |  O--------                   |  O--------
          |  |                           |  |
           \/ OH                      OH  \/
           OH                              OH
```

Das Daphnin oder Daphnetinglykosid ist bisher nur von Daphnearten bekannt. 1817 wurde es darin durch VAUQUELIN[6]) entdeckt und später durch ZWENGER[7]) als Glykosid erkannt. Mikrochemische Angaben über die Verteilung des Daphnins in den verschiedenen Teilen der D. Mezereum hat SAUVAN[8]) geliefert und RUSSELL für D. Laureola[8]); das Rindenparenchym enthält die größte Menge des Glykosides. Daphnin wird auch durch Emulsin gespalten und gibt bei der Hydrolyse Traubenzucker und Daphnetin nach der Gleichung: $C_{15}H_{16}O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_9H_6O_4$. Das Daphnetin liefert keine fluoreszierenden Lösungen, es reduziert $AgNO_3$ und gibt eine grüne Eisenreaktion. Seine Natur als Dioxycumarin erkannte 1879 STÜNKEL[9]), die genaue Kenntnis seiner Konstitution gab die schöne Synthese des Daphnetin aus Pyrogallol und Apfelsäure durch PECHMANN[10]).

1) ZWENGER u. SOMMER, Lieb. Ann., Bd. CXV, p. 15. — 2) J. F. EIJKMAN, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, Ref. p. 440 (1884). — 3) TSCHIRCH u. M. HOHENADEL, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIII, p. 259 (1895). — 4) BARTH u. HERZIG, Monatshefte Chem., Bd. X, p. 161 (1889). — 5) Vgl. GREIN, Chem. Centr., 1904, Bd. I, p. 1215. — 6) VAUQUELIN, Ann. de chim., Tome LXXXIV, p. 173 (1812); GMELIN u. BAER, Schweigg. Journ., Bd. XXXV, p. 1 (1822). — 7) ZWENGER, Lieb. Ann., Bd. CXV, p. 1. — 8) L. SAUVAN, Repert. de pharm., 1895; W. RUSSELL, Rev. gén. bot., Tome XIV, p. 420 (1902). — 9) C. STÜNKEL, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 109 (1879). — 10) H. v. PECHMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 929 (1884). Ferner GATTERMANN u. KÖBNER, ibid., Bd. XXXII, p. 287 (1899).

Äskulin, das Äskuletinglykosid, durch die schöne blaue Fluoreszenz seiner wässerigen Lösungen vom Daphnin leicht zu unterscheiden, kommt über eine Zahl von verschiedenen Pflanzengruppen verbreitet vor. Seinen Namen erhielt es von Aesculus Hippocastanum, in deren Rinde es 1831 MINOR[1]) entdeckte. Der Roßkastaniensamen enthält nur sehr wenig Äskulin. Es wurde weiterhin aufgefunden in der Wurzel von Gelsemium sempervirens [SONNENSCHEIN[2])]; sein Spaltungsprodukt, das Äskuletin, fand TAHARA[3]) in den Samen der Euphorbia Lathyris. Beobachtungen von WEEVERS deuten darauf hin, daß in der Äsculusrinde ein äskulinspaltendes Enzym vorkommt, doch ist diese Frage nicht näher untersucht; freies Äskuletin dürfte wohl stets in kleiner Menge als Begleitstoff des Glykosides gefunden werden. GORIS[4]) verfolgte die Verbreitung des Äskulins in den verschiedenen Teilen der Roßkastanie mit Hilfe der Rotfärbung des Glykosides durch konzentrierte HNO_3; seine Verteilung geht mit der Lokalisation der Gerbstoffe parallel. GORIS hält das Äskulin für keinen Reservestoff. Auch WEEVERS verfolgte das Auftreten des Äskulins bei der Keimung; den beiden genannten Autoren zufolge ist die Bildung des Äskulins in den Keimlingen nicht an Lichtzutritt gebunden.

Die Glykosidnatur des Äskulins erkannten zuerst ROCHLEDER und SCHWARZ[5]). Die Spaltungsgleichung für Äskulin ist

$$C_{15}H_{16}O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_9H_6O_4.$$

Auch die Äskuletinlösungen fluoreszieren blau; KHO färbt sie gelb. Daß Äskuletin ein Dioxycumarin ist, bewiesen endgültig TIEMANN und WILL[6]); seine Abstammung vom Oxyhydrochinon zeigten WILL und ALBRECHT[7]); GATTERMANN und KÖBNER[8]) bewerkstelligten die Synthese von Äskuletin aus Oxyhydrochinonaldehyd, wodurch die Konstitution der Substanz sicher bestimmt wurde. In NH_3-haltiger Lösung gibt Äskuletin in Berührung mit Luft ein orceinähnliches Derivat: Äskorcein $C_9H_7NO_5$. Nativ soll in der Roßkastanienrinde auch ein Hydrat des Äskuletins (4 Äqu. Äskuletin + 1 H_2O) vorkommen [ROCHLEDER[9])].

Das Skopolin, aus der Wurzel von Scopolia japonica, ist ein Glykosid eines Methyläskuletins. Skopolin ist nach EIJKMAN[10]) $C_{24}H_{30}O_{15} + 2H_2O$; es zeigt in schwefelsaurer Lösung ebenfalls blaue Fluoreszenz. Sein hydrolytisches Produkt, Skopoletin, erkannte E. SCHMIDT[11]) als identisch mit Äskuletin-β-methylester. Auch der fluoreszierende Stoff aus Atropa Belladonna: Chrysatropasäure von KUNZ[12]), Schillerstoff von FASSBENDER[13]) stimmt nach PASCHKIS[14]) ganz mit Skopoletin überein, und ist hier ebenfalls

1) MINOR, Arch. Pharm., Bd. XXXVIII, p. 130 (1831); Berzelius' Jahresber., Bd. XII, p. 274 (1833). — 2) SONNENSCHEIN, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1182 (1876). — 3) Y. TAHARA, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3347 (1890). — 4) A. GORIS, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 902 (1903); Bot. Centr., Bd. XCIII, p. 261 (1903); Zeitschr. wissenschaftl. Mikrosk., Bd. XXI, p. 382 (1904). — 5) ROCHLEDER u. SCHWARZ, Lieb. Ann., Bd. LXXXVII, p. 186 (1853). Ferner ZWENGER, ibid., Bd. XC, p. 63 (1854). — 6) TIEMANN u. WILL, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 2072 (1882); Bd. XVI, p. 2106 (1883). — 7) WILL u. ALBRECHT, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 2098 (1884). — 8) S. Anm. 10, p. 562. — 9) ROCHLEDER, Wien. Akad. Sitz.-Ber., Bd. XLVIII, p. 236. — 10) EIJKMAN, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, Ref. p. 442 (1884). — 11) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 435 (1890); SIEBERT, ibid., p. 139. — 12) H. KUNZ, Arch. Pharm. (3), Bd. XXIII, p. 721 (1885). — 13) FASSBENDER, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1357 (1876). — 14) H. PASCHKIS, Arch. Pharm. (3), Bd. XXIII, p. 541 (1885); Bd. XXIV, p. 155 (1886). Vgl. auch TAKAHASHI, Just bot. Jahresber., 1889, Bd. I, p. 45 über Skopoletin.

als Glykosid präformiert. Mit β-Methyläskuletin ist endlich nach SCHMIDT[1]) noch die Gelseminsäure aus Gelsemium sempervirens identisch.

Als Dimethyl-Oxycumarin ist das Limettin der Citrusfrüchte aufzufassen: E. SCHMIDT[2]), TILDEN und BURROWS[3]). Es ist ein (4, 6)-Dimethoxycumarin:

```
              CH = CH—CO
        H3COC/ \—O———|
             |  |
              \/
             OCH3
```

Als Glykosid, welches als aromatischen Paarling ein methyliertes Oxycumarin besitzt, ist endlich noch das Glykosid aus Fabiana imbricata Ruiz. & Pav. zu erwähnen. Hier wurde im Holze von LIMOUSIN, sowie von NIVIÈRE und LIOTARD[4]) ein äskulinartig fluoreszierender Stoff beobachtet, und aus den Blättern von KUNZ-KRAUSE[5]) eine glykosidische Gerbsäure: Fabianaglykotannoid, isoliert, aus welcher β-Methyläskuletin oder (4) Oxy-5-Methoxycumarin:

```
              CH = CH—CO
              / \—O———|
             |  |
        OCH3  \/
              OH
```

abgespalten werden kann. Wahrscheinlich ist diese Substanz mit dem Skopoletin identisch.

Von einer Tetraoxyzimmtsäure endlich leitet sich das Fraxetin ab, ein Methyldioxycumarin, welches in Glykosidform als Begleitstoff des Äskulins in der Roßkastanienrinde [„Paviin", ROCHLEDER[6])], und ferner auch in der Rinde von Fraxinus excelsior: „Fraxin" [1856, SALM-HORSTMAR, STOKES[7])] gefunden wurde. Auch die Lösungen von Fraxin fluoreszieren. Bei der Hydrolyse zerfällt es nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{18}O_{10} + H_2O = C_{10}H_8O_5 + C_6H_{12}O_6$$

in Fraxetin und Traubenzucker. Fraxetin ist nach KÖRNER und BIGINELLI[8]) abzuleiten von einem Trioxycumarin der Form:

```
              CH = CH—CO
           OH/ \—O———|
             |  |
           OH \/
              OH
```

Die Stellung der Methoxylgruppe im Fraxetin ist noch fraglich.

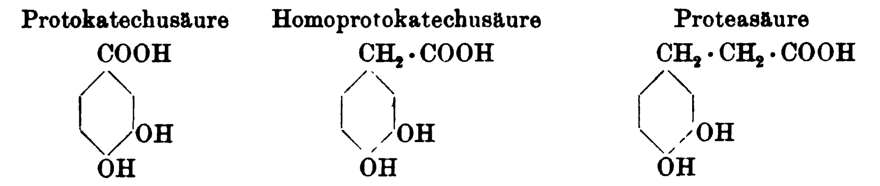
Nicht näher erforscht sind zwei weitere, fluoreszierende Lösungen liefernde Stoffe, das Moradin, aus der Rinde von Pogonopus febrifugus

1) E. SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, p. 324 (1898). — 2) E. SCHMIDT, Apothek.-Ztg., Bd. XVI, p. 619 (1901); Arch. Pharm., Bd. CCXLII, p. 288 (1904). — 3) TILDEN u. BURROWS, Proc. chem. soc., Vol. XVII, p. 216 (1901); Journ. chem. soc., Vol. LXXXI, p. 508 (1901). — 4) LIMOUSIN, Arch. de pharm., 1886, p. 193; NIVIÈRE u. LIOTARD, Journ. pharm. chim. (5), Tome XVI, p. 389 (1887). — 5) KUNZ-KRAUSE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 1 (1899). — 6) ROCHLEDER, Pogg. Ann., Bd. CVII, p. 331. — 7) SALM-HORSTMAR, Pogg. Ann., Bd. XCVII, p. 637; STOKES, cit. bei HUSEMANN-HILGER, p. 1271. — 8) KÖRNER u. BIGINELLI, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, Ref. p. 955 (1891); BIGINELLI, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 444.

[ARATA und CANZONERI[1]]: $C_{21}H_8O_8$ oder $C_{16}H_{14}O_6$ (?), soll ein Oxyhydrochinonderivat sein; ferner das Spergulin aus der Samenschale von Spergula arvensis [HARZ[2]], angeblich von der Zusammensetzung $C_5H_7O_2$.

Die Zimmtsäure, von der sich alle die erwähnten Phenolsäuren ableiten lassen, spielt gegenüber ihrer außerordentlichen Bedeutung als Konstituens von Sekreten unter den diffus im Gewebe vorkommenden Substanzen eine relativ ganz geringe Rolle. Ester der Zimmtsäure finden sich angegeben von den Blättern von Erythroxylon Coca [FRANKFELD[3]], Enkyanthus japonicus[4], Thea chinensis [WEPPEN[5]], Scrophularia nodosa [KOCH[6]], Globularia [HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN[7]], Alpinia moluccensis [Zimmtsäuremethylester: TREUB[8]], und dürften sich besonders bei tropischen Pflanzen in geringen Mengen noch weiter verbreitet ergeben. Die in den Erythroxylonblättern als Ester von Cocabasen vorkommenden Truxillsäuren (p. 289) sind der Zimmtsäure nahestehend, und als Polymere derselben aufzufassen. Sie entstehen schon beim Belichten von trockener Zimmtsäure [RIIBER, CIAMICIAN und SILBER[9]] und dürften auch im Pflanzenorganismus leicht aus Zimmtsäure hervorgehen können.

Protokatechusäure und Derivate. — Die (3,4)-Dioxybenzoësäure oder Protokatechusäure selbst ist bisher nur von den Früchten des Illicium anisatum als natives Vorkommnis angegeben [EIJKMAN[10]], sodann von BOETTINGER[11]) für die Blätter von Vitis vinifera; sonst ist sie ein häufiges Produkt der Kalischmelze oder der trockenen Destillation verschiedener aromatischer Pflanzenstoffe. Ihr Dimethoxylderivat, die Veratrumsäure, liegt in den Samen von Sabadilla officinalis als Alkaloidsalz vor [MERCK[12]]. Ihr Methylenderivat, die Piperonylsäure, soll nach JOBST und HESSE[13]) in der Cotorinde vorkommen. Von den Homologen der Protokatechusäure ist Homoprotokatechusäure als pflanzliches Stoffwechselprodukt nicht bekannt, wohl aber das nächste Homologon, die Proteasäure $C_9H_{10}O_4$, welche HESSE[14]) in Protea mellifera auffand:



Proteasäure gibt mit Eisenchlorid und etwas Kaliumbikarbonat eine blauviolette Färbung.

Das Methysticin, aus der Wurzel von Piper methysticum („Kawa") [1844, MORTON, DAWYDOW[15]]: $C_{15}H_{14}O_5$, hat nach POMERANZ[16]) die

1) ARATA u. CANZONERI, Gazz. chim. ital., Vol. XVIII, p. 409. — 2) C. O. HARZ, Bot. Ztg., 1877, p. 489. — 3) H. FRANKFELD, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 133 (1889). — 4) Ber. chem. Ges., Bd. XX, Ref. p. 66 (1887). — 5) WEPPEN, Arch. Pharm., Bd. CCII, p. 9 (1874). — 6) F. KOCH, Arch. Pharm., 1895, p. 48. — 7) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Ann. chim. phys. (5), Tome XXVIII, p. 67 (1883). — 8) TREUB, Verslag Buitenzorg, 1897; Batavia 1898. — 9) C. N. RIIBER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 2908 (1902); CIAMICIAN u. SILBER, ibid., p. 4128. — 10) EIJKMAN, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, Ref. p. 281 (1885). — 11) C. BOETTINGER, Chemik.-Ztg., Bd. LII, p. 6 (1901). — 12) MERCK, Lieb. Ann., Bd. XXIX, p. 188 (1839). — 13) JOBST u. HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1031 (1878). — 14) O. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCXC, p. 317 (1896). — 15) DAWYDOW, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, Ref. p. 58 (1888); R. GLENK, Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 387. — 16) C. POMERANZ, Monatshefte Chem., Bd. X, p. 783 (1889).

Struktur eines Methylsäureesters, und ist verwandt mit Piperinsäure. Die Konstitution dieser Substanz ist:

$$COOCH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH = CH - CH = CH - C_6H_3 \langle O - CH_2 - O \rangle$$

Methysticin liefert bei Behandlung mit oxydierenden Agentien starken Piperonalgeruch.

Urushisäure, die durch Lakkase leicht oxydable aromatische Substanz des Milchsaftes von Rhus vernicifera, hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{18}O_2$ [YOSHIDA, HITCHCOCK [1]]. Ihre Konstitution ist nicht näher bekannt.

§ 6.

Alicyklische Alkohole und Säuren.

Es ist bereits in § 1 dieses Kapitels darauf hingewiesen worden, daß die gesättigten zyklischen Derivate des Hexamethylens (Hydrobenzol) oder „alizyklischen" Verbindungen, wie wir sie mit BAMBERGER [2]) nennen können, wahrscheinlich bei der Genese der Benzolderivate im Organismus eine bedeutungsvolle Rolle spielen dürften. Wenn nun auch die biochemischen Untersuchungen auf dem Gebiete der hydrierten Benzolderivate noch lange nicht in wünschenswertem Maße vorliegen, und besonders Arbeiten allgemeineren, nicht rein präparativen Charakters noch kaum vorhanden sind, so dürfen wir doch hydrierte zyklische Alkohole und Säuren als sehr allgemein vorkommende Pflanzenstoffe ansehen.

Von alicyklischen Alkoholen sind 5- und 6-wertige Alkohole als Stoffwechselprodukte bekannt. Der Quercit $C_6H_{12}O_5$, bei seiner Auffindung in Quercussamen durch BRACONNOT [3]) als Milchzucker angegeben, ist außer den Eichensamen noch von einigen Pflanzen bekannt; BOEHM [4]) fand Quercit im Tubocurare des Handels, POTTIER [5]) in den Samen von Syzygium Jambolanum. Die Menge des vorkommenden Quercits ist nach den vorhandenen Darstellungsverfahren [PRUNIER [6])] nur gering (1—2‰). HOMANN [7]) erkannte, daß Quercit ein 5-wertiger Alkohol ist; KANNONIKOW gab ihm die cyklische Formel

$$CH_2 \langle \begin{matrix} CHOH - CHOH \\ CHOH - CHOH \end{matrix} \rangle CHOH.$$

Entsprechend dieser Konstitution, liefert Quercit bei der Oxydation mit HNO_3 Schleimsäure und Trioxyglutarsäure, mit $KMnO_4$ Malonsäure, mit MnO_2 und verdünnter Schwefelsäure Chinon und Hydrochinon [8]). Hefe vergärt Quercit nicht. Daß Quercit von Buttersäure bildenden Bakterien

1) YOSHIDA, Journ. chem. soc., Vol. XLIII. p. 472 (1883); HITCHCOCK, Just bot. Jahresber., 1890, Bd. II, p. 301. — 2) BAMBERGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 769 (1889). — 3) BRACONNOT, Ann. chim. phys. (3), Tome XXVII, p. 392 (1849). — 4) R. BOEHM, Abhandl. sächs. Ges. Wiss., 1895. — 5) POTTIER, Apothek.-Ztg., Bd. XV, p. 174 (1900). — 6) PRUNIER, Compt. rend., Tome LXXXV, p. 808; Tome LXXXIV, p. 184, 1318 (1877); Tome LXXXVI, p. 338, 1461 (1878); Ann. chim. phys. (3), Tome XV, p. 5 (1878). Auch VINCENT u. DELACHANAL, Compt. rend., Tome CIV, p. 1855 (1887). — 7) HOMANN, Lieb. Ann., Bd. CXC, p. 282 (1877). — 8) Vgl. KILIANI u. SCHEIBLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 517 (1889); KILIANI u. SCHÄFER, ibid., Bd. XXIX, p. 1762 (1896); PRUNIER, l. c.

verarbeitet wird, gibt bereits FITZ an. Für Aspergillus ist nach eigenen Versuchen Quercit eine sehr gute Kohlenstoffquelle. Von Pentaoxyhydrobenzolen wären 8 Isomere theoretisch möglich. Der Eichelquercit ist rechtsdrehend. In jüngster Zeit ist es POWER und TUTIN [1]) gelungen, in den Blättern von Gymnema silvestre eine zweite und zwar linksdrehende Modifikation des Quercits aufzufinden.

Aus Polygala amara gewann CHODAT [2]) eine dem Quercit isomere Substanz: Polygalit. Über dieselbe ist aber weiterhin nichts Näheres bekannt geworden. Ein im Tier- und Pflanzenreiche weit verbreiteter cyklischer 6-wertiger Alkohol ist der Inosit, zuerst aus Muskeln dargestellt: „Inosinsäure" LIEBIG, „Inosit" SCHERER [3]), später fand VOHL [4]) die Identität des aus unreifen Bohnenhülsen dargestellten „Phaseomannit" mit Inosit, und seither ist Inosit in geringer Menge (0,3—0,7 Proz.) in einer sehr großen Zahl von Pflanzen nachgewiesen [5]), so daß man ihn den allgemein verbreiteten Pflanzenstoffen zurechnen kann. Der „Nucit" aus Nußblättern [TANRET und VILLIERS [6])] ist ebenfalls nur Inosit, ebenso nach MAQUENNE [7]) die „Dambose" von GIRARD. Nach MAQUENNES Untersuchungen verschwindet der Inosit mit zunehmender Reife in den Bohnenhülsen. Bei der Keimung inositfreier Samen wird Inosit neu gebildet. Doch fehlen ausführliche Arbeiten über die quantitativen Verhältnisse des Inosits im Stoffwechsel im übrigen ganz. Die Darstellungsmethode für Inosit arbeiteten MARMÉ [8]) und FICK [9]) aus. Das Pflanzenmaterial wird mit heißem 60—70-proz. Alkohol übergossen, nach einigen Tagen koliert, und der Rückstand des Alkoholextraktes zur Gewinnung des Inosits mit basischem Bleiacetat behandelt.

Ositreaktionen: Die Probe von SCHERER: Die Substanz wird auf dem Platinblech mit HNO_3 fast bis zur Trockene eingedampft, und sodann NH_3 und $CaCl_2$ zugefügt, und damit gänzlich eingedunstet; es tritt bei Gegenwart von Inosit eine rosenrote Färbung ein. Probe von SEIDEL [10]): Man versetzt die mit HNO_3 eingedunstete Probe statt mit $CaCl_2$ mit NH_3 und Strontiumacetat, worauf eine Grünfärbung und ein violetter Niederschlag entsteht; es lassen sich so noch 0,3 mg Inosit nachweisen.

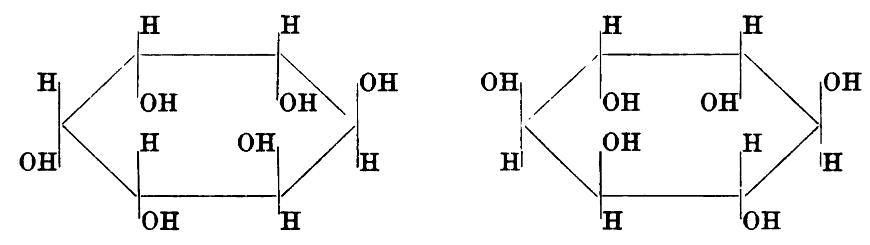
MAQUENNE [11]) erkannte den Inosit zuerst als Hexamethylenderivat. Die prozentische Zusammensetzung des Inosits ist diejenige der Hexosen: $C_6H_{12}O_6$; seine Konstitution:

$$CHOH\langle\begin{matrix}CHOH-CHOH\\CHOH-CHOH\end{matrix}\rangle CHOH.$$

Der natürliche Inosit ist optisch inaktiv und läßt sich nicht in optisch

1) J. B. POWER u. FR. TUTIN, Proc. chem. soc., Vol. XX, p. 87 (1904); Journ. chem. soc., Vol. LXXXV, p. 624 (1904). — 2) R. CHODAT, Arch. des scienc. phys. et nat. Génève, 1888, p. 590. — 3) LIEBIG, Ann. chim. phys. (3), Tome XXIII, p. 163 (1848); SCHERER, Lieb. Ann., Bd. LXXIII, p. 322 (1850). — 4) H. VOHL, Lieb. Ann., Bd. XCIX, p. 125 (1856); Bd. CI, p. 50 (1857); Bd. CV, p. 330 (1858). — 5) Lit. bei HUSEMANN-HILGER, Pflanzenstoffe, Bd. I, p. 158; LIPPMANN, Chemie der Zuckerarten, p. 579. — 6) TANRET u. VILLIERS, Compt. rend., Tome LXXXIV, p. 393 (1877); Tome LXXXVI, p. 486 (1878). — 7) MAQUENNE, Compt. rend., Tome CIV, p. 1853 (1887). — 8) MARMÉ, Lieb. Ann., Bd. CXXIX, p. 222 (1864); Chem. Centr. 1887, p. 452. — 9) R. FICK, Ber. chem. Ges., Bd. XX, Ref. p. 320 (1887). — 10) J. SCHERER, Lieb. Ann., Bd. LXXXI, p. 375 (1852); SEIDEL, Dissert. Dorpat, 1884. — 11) MAQUENNE, Compt. rend., Tome CIV, p. 1719 (1887): Tome CIX, p. 812; MAQUENNE u. TANRET, ibid., Tome CX, p. 86; Ann. chim. phys. (6), Tome XXII, p. 264; COMBES, Compt. rend., Tome CX, p. 46 (1889).

wirksame Modifikationen spalten. In der Inositformel ist kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten. Deshalb ist es von hohem Interesse, daß MAQUENNE[1]) sicherstellen konnte, daß Methyläther optisch aktiver Inositmodifikationen im Pflanzenorganismus vorkommen. Der Pinit, aus dem Harze von Pinus Lambertiana $C_7H_{14}O_6$, ist nach MAQUENNE rechtsdrehend und als Methyläther von d-Inosit aufzufassen. Identisch ist damit der von GIRARD aus dem Milchsafte von Kautschuk liefernden Lianen von Madagaskar beschriebene „Matezit“ oder „Bornesit“ [2]). Hingegen liefert nach TANRET[3]) der in Quebrachorinde vorkommende Quebrachit $C_7H_{14}O_6$ beim Kochen mit JH Jodmethyl und l-Inosit, ist also l-Inosit-Methyläther. Die einzige Möglichkeit, diese Racemie beim Inosit durch Konfigurationsformeln auszudrücken, besteht darin, daß man die Formeln in folgender Weise schreibt:



Doch ist dieses Forschungsgebiet bisher von den Chemikern kaum in Angriff genommen worden.

Inosit wird von Bakterien unter Bildung von Gärungsmilchsäure verarbeitet [VOHL[4])]. Das überaus interessante biochemische Problem des Inosits bedarf noch einer umfassenden Untersuchung.

Bemerkenswert ist, daß SCHULZE und WINTERSTEIN[5]) bei der Untersuchung einer phosphorhaltigen Substanz aus dem Samen von Brassica nigra Abspaltung von Inosit beobachten konnten.

Nach VINCENT und DELACHANAL[6]) kommt als Begleitstoff des Quercits in Eicheln noch ein dem Inosit isomerer 6-wertiger Alkohol, Quercin, vor, welcher aber aliphatischer Natur sein soll. Quercin gibt die SCHERERsche Inositprobe. Diese Substanz ist noch näher aufzuklären.

Von den wenigen besser gekannten hydroaromatischen Säuren ist die wichtigste die Chinasäure. Aus der Chinarinde, in der sie stets Alkaloidsalze bildend reichlich vorkommt, und außerdem als Kalksalz gefunden wird, gewannen bereits 1790 HOFMANN[7]) und 1806 VAUQUELIN[8]) unsere Säure. Chinasäure findet sich jedoch in den verschiedensten Pflanzen: in Rübenblättern [v. LIPPMANN[9])], in Wiesenheu, in Vacciniumblättern [O. LOEW[10])] und anderen Pflanzenteilen, deren Auf-

1) S. Anm. 11, p. 567. — 2) Vgl. auch FLINT u. TOLLENS, Lieb. Ann., Bd. CCLXXII, p. 288 (1893). — 3) TANRET, Compt. rend., Tome CIX, p. 908 (1889). — 4) VOHL, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 984 (1876); HILGER, Lieb. Ann., Bd. CLX, p. 333. — 5) SCHULZE u. WINTERSTEIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 90 (1896); WINTERSTEIN, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 2299 (1897). Vgl. unten über Anhydro-oxymethylen-diphosphorsäure. — 6) C. VINCENT und DELACHANAL, Compt. rend., Tome CIV, p. 1855 (1887). — 7) HOFMANN, Crells Ann., 1790, Bd. II, p. 314. — 8) VAUQUELIN, Ann. de chim., Tome LIX, p. 113 (1806). Ferner HENRY u. PLISSON, Ann. chim. phys. (2), Tome XLI, p. 325 (1829); BAUP, ibid., Tome LI, p. 56 (1832). Bereitung aus der Chinarinde: J. E. DE VRIJ, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 937. — 9) v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 1159 (1901) — 10) O. LOEW, Journ. prakt. Chem., Bd. XIX, p. 309; Bd. XX, p. 476 (1879).

zählung z. B. bei HUSEMANN und HILGER[1]) gegeben ist. Beim Destillieren chinasäurehaltigen Materials erhält man Hydrochinon. Bei Oxydation der Chinasäure mit Braunstein und H_2SO_4 wird Chinon gebildet [STENHOUSE[2])]. Mit konzentrierter HCl, auf 140—150° erhitzt, spaltet die Chinasäure CO_2 ab und es entstehen Hydrochinon und p-Oxybenzoësäure [HESSE[3])]. Bei Behandlung mit NaOH aber liefert die Chinasäure Protokatechusäure. Chinasäure ist eine Tetraoxy-hexahydrobenzoësäure $C_6H_7 \cdot (OH)_4 \cdot COOH$, in welcher die Stellung der OH-Gruppen noch nicht sichergestellt ist. Von Wichtigkeit ist die Bildung von Protokatechusäure bei der Verarbeitung von Chinasäure durch Bakterien [LOEW, EMMERLING[4])], und es ist nicht ausgeschlossen, daß bei der Entstehung von Protokatechusäure und deren Derivaten im Pflanzenorganismus die Chinasäure eine wichtige Rolle als Intermediärprodukt spielt. Auf die Beziehungen der Chinasäure zur Bildung von Hydrochinon und Arbutin in Pflanzen wurde bereits p. 544 hingewiesen.

Chinasäure scheint allgemein eine treffliche Kohlenstoffquelle für Bakterien und Pilze darzustellen, was schon NÄGELI hervorgehoben hat.

Eine zweite hydroaromatische Säure ist die Shikimisäure, aus den Früchten des giftigen Illicium religiosum, $C_7H_{10}O_5$ [EIJKMAN[5])]; ein wenig Shikimisäure ist auch in Illic. anisatum vorhanden. Diese Säure liefert beim Erhitzen unter Verlust von $2\,H_2O$ p-Oxybenzoësäure. Sie ist eine Tetrahydro-trioxybenzoësäure von der Konstitution:

```
        HOH
      /    \
  H2 |      | HOH
 HOH  \    // H
        COOH
```

Die genannten hydroaromatischen Säuren dürften wohl kaum die einzigen vorkommenden sein. Man darf vermuten, daß verschiedene alicyklische Säuren in kleiner Menge zu den allgemein verbreiteten Bestandteilen von Pflanzenorganen gehören.

§ 7.

Die als Gerbstoffe oder als Gerbsäuren bezeichneten Phenol- und Phenolsäurederivate.

Die große Menge der als „Gerbstoffe“ bezeichneten Pflanzensubstanzen haben als gemeinsame Charaktere den zusammenziehenden Geschmack, die adstringierende Wirkung auf die Schleimhäute, die schwärzliche Reaktion mit Eisensalzen, die Fällbarkeit mit Eiweiß, Leim, Alkaloiden, Kaliumbichromat, und sie liefern endlich leicht braun und rot gefärbte Oxydationsprodukte. In größter Menge sind die Gerbstoffe in der Rinde und in Gallen enthalten; aber in vielen Fällen auch sehr reichlich in Früchten, Blättern, Holz. Obwohl durchgängig aromatische Verbindungen, so sind die „Gerbstoffe“ doch Stoffe höchst verschiedener Provenienz und differenter Beschaffenheit. Von den älteren Chemikern

1) HUSEMANN-HILGER, Pflanzenstoffe, Bd. II, p. 1399. — 2) J. STENHOUSE, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXV, p. 145 (1845). — 3) O. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CC, p. 232 (1880). — 4)) O. LOEW, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 451 (1881); O. EMMERLING, Centr. Bakt. (II), Bd. X, p. 338 (1903). — 5) EIJKMAN, Rec. trav. chim., Tome IV, p. 32 (1885); Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 1278 (1891); Bd. XX, Ref. p. 67.

war es zuerst BERZELIUS[1]), welcher sich gründlich mit den verschiedenen Gerbstoffen befaßte (1827). BRACONNOT[2]) gewann 1831 zuerst Pyrogallol aus der Gallussäure; LIEBIG[3]), STENHOUSE[4]) und spätere Forscher erweiterten die chemische Kenntniss von diesen Pflanzenstoffen bedeutend. Den rotbraun und dunkelbraun gefärbten Produkten, welche schon beim Abdampfen der wässerigen Lösungen, besonders nach Zusatz von etwas Säure aus den Gerbsäuren entstehen, und welche im Pflanzenorganismus selbst reichlich in Borken, reifenden Früchten gebildet werden, gaben STÄHELIN und HOFSTETTER[5]) den Namen Phlobaphene. HESSE, HLASIWETZ, GRABOWSKI[6]) zeigten, daß die natürlichen Phlobaphene in der Tat den künstlich aus Gerbstoffen erhaltenen Produkten sehr ähnlich sind. Für das Phlobaphen der Eichenrinde konnte speziell BÖTTINGER[7]) die Übereinstimmung mit dem künstlichen „Eichenrot" dartun. Diesem Autor zufolge läßt sich beim Rindenrot eine ungerade Zahl von H-Atomen durch Brom ersetzen. Wahrscheinlich existiert eine Reihe isomerer Rindenfarbstoffe. Die Oxydationsfähigkeit der Gerbstoffe zeigt sich auch in ihrer kräftig reduzierenden Wirkung auf alkalische Metallsalzlösungen. Die Bildung der Phlobaphene äußert sich mitunter direkt in einer Rötung von Rindenstücken an der Luft, wie es TSCHIRCH[8]) bei Cinchona beobachtete. HOPPE-SEYLER[9]) hat interessante Parallelen zu der Bildung der braunen Huminfarbstoffe beim Erhitzen von Zucker gezogen (vgl. Bd I, p. 227).

STRECKER[10]) hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß eine Reihe von Gerbsäuren beim Kochen mit Säuren Zucker abspaltet, und man hat in der Folge viele Gerbstoffe als glykosidische Substanzen angegeben. Doch scheint es als ob man in dieser Richtung etwas zu weit gegangen wäre.

Gallusgerbsäure, Tannin ist der Gerbstoff der Eichengallen: der Knoppern und südeuropäischen Eichengallen (LOEWE[11]), der orientalischen Gallen von Querc. infectoria, aber auch der chinesischen Gallen (Rhus semialata). Sie wurde 1793 durch DEYEUX entdeckt. SCHEELE gewann durch Gärung aus Tannin zuerst die Gallussäure oder Pyrogallolkarbonsäure. Gallusgerbsäure ist in verschiedenen Organen einer großen Zahl von Pflanzen gefunden. Mit Gallusgerbsäure ist identisch der Gerbstoff der Theeblätter[12]), der Castanearinde (TRIMBLE[13]), des Castaneaholzes, des Sumach, der Hülsen von Caesalpinia coriaria, der Blätter von Arcto-

1) BERZELIUS, Jahresber., Bd. VII, p. 248 (1828); Pogg. Ann., Bd. X, p. 257 (1827). Frühere Arbeiten: BERTHOLLET, Ann. chim., Tome I, p. 239 (1790); DEYEUX, ibid., Tome XVII, p. 1 (1793); CADET, Ann. chim. phys. (2), Tome IV, p. 404 (1817); SERTUERNER, Schweigg. Journ., Bd. IV, p. 410 (1812). — 2) BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2), Tome XLVI, p. 206 (1831); STENHOUSE, ibid. (3), Tome VIII, p. 249 (1843). — 3) LIEBIG, Ann. chim phys. (2), Tome LVII, p. 417 (1834); auch PELOUZE, Pogg. Ann., Bd. XXIX, p. 180 (1833); Bd. XXXVI, p. 29 (1835); MULDER, Journ. prakt. Chem., Bd. XLVIII, p. 90 (1849); Berzelius' Jahresber., Tome XXIX, p. 224 (1850). — 4) STENHOUSE, Berzelius' Jahresber., Bd. XXIV, p. 361 (1845). — 5) C. STÄHELIN u. HOFSTETTER, Lieb. Ann., Bd. LI, p. 63 (1844); vgl. früher DÖBEREINER, Ann. chim. phys. (2), Tome XXIV, p. 335 (1823). — 6) HESSE, Lieb. Ann., Bd. CIX, p. 343; HLASIWETZ, ibid., Bd. CXLIII, p. 305; GRABOWSKI, ibid., Bd. CXLV, p. 1. — 7) BÖTTINGER, Lieb. Ann., Bd. CCII, p. 269 (1880); Bd. CCLVII, p. 248 (1890); Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 1123 (1884). — 8) TSCHIRCH, Chem. Centr., 1891, Bd. I, p. 583. — 9) HOPPE-SEYLER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XIII, p. 85. — 10) STRECKER, Lieb. Ann., Bd. XC, p. 328 (1854). — 11) J. LOEWE, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XIV, p. 46 (1875). — 12) Vgl. ROCHLEDER, Lieb. Ann., Bd. LXIII, p. 202 (1847); HILGER u. TRETZEL, Chem. Centr. 1894, Bd. I, p. 204. — 13) H. TRIMBLE, Chem. Centr., 1892, Bd. I, p. 54; Bd. II, p. 72.

staphylos, und vieler anderer Pflanzen. Freie Gallussäure wurde ebenfalls als Begleiter des Tannins sehr häufig gefunden. Gallussäure hat die Konstitution:

```
            OH
          ____
COOH<    >OH
          ‾‾‾‾
            OH
```

Als Reaktionen werden angegeben: Rotfärbung mit Cyankaliumlösung, welche verschwindet und beim Schütteln wiederkehrt [YOUNG [1])]; Rotfärbung mit einer ammoniakhaltigen Lösung von Ammoniumpikrat, welche nach einigen Sekunden einer grünen Farbe Platz macht [DUDLEY [2])]. Fällt man nach HARNACK [3]) wässerige Tanninlösung mit Bleizucker und fügt reichlich Kalilauge hinzu, so erhält man eine rotgefärbte Flüssigkeit. Wird Gallussäure mit Bleizucker versetzt, so entsteht ein karminroter Niederschlag, der sich auf Zusatz von Kalilauge zu einer himbeerroten, an der Luft nachdunkelnden Flüssigkeit löst. Das Tanninbleisalz ist in KOH schwer, das gallussaure Bleisalz in KOH leicht löslich. Mit schwefliger Säure werden die roten alkalischen Lösungen schmutzigblau gefärbt.

Die wässerigen Tanninlösungen besitzen kolloidale Eigenschaften. Sie werden von verschiedenen Pilzen und Bakterien leicht zersetzt, Vorgänge, welche als „Tanningärung" seit langem bekannt sind [LAROCQUE, ROBIQUET [4])]. MÜNTZ [5]) zeigte, daß bei der Spaltung des Tannins durch Penicillium Gallussäure entsteht. FERNBACH [6]) isolierte ein Enzympräparat: „Tannase", welches auf Tannin wirksam ist, zuerst aus Penicillium. Die Aspergillus-Tannase spaltet nach POTTEVIN [7]) auch Gallussäure-Gelatine-Verbindung, ferner auch Salizylsäureester.

Hinsichtlich der Konstitution des Tannins konnte bisher eine sichere Ansicht nicht begründet werden. STRECKER und die älteren Autoren sahen die Gallussäure als Glykosid an, in neuerer Zeit hat aber auch POTTEVIN [8]) sich dahin geäußert, daß das Tannin ein Digallussäureglykosid sei. Demgegenüber versuchte SCHIFF [9]) zu zeigen, daß man das Tannin als Digallussäure-Anhydrid aufzufassen habe und gab ihm als Konstitutionsformel:

```
    OH OH          H   OH
   ______         ______
OH<      >—CO—<        >OH
   ‾‾‾‾‾‾         ‾‾‾‾‾‾
    H  COOH        H   OH
```

Tanninlösungen sind optisch aktiv, rechtsdrehend. Definitive Beweise für irgend eine Anschauung bezüglich der Konstitution des Tannins stehen noch aus. Beachtenswert ist die mehrfach geäußerte Ansicht, daß das Tannin keine einheitliche Substanz repräsentiert. WALDEN [10])

1) S. YOUNG, Chem. News, Vol. XLVIII, p. 31 (1883). — 2) DUDLEY, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, Ref. p. 1121 (1881). — 3) HARNACK, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 537 (1900). — 4) A. LAROCQUE, Lieb. Ann., Bd. XXXIX, p. 97 (1841); ROBIQUET, Ann. chim. phys. (3), Tome XXXIX, p. 453 (1853). — 5) MUNTZ, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 1173 (1877). — 6) A. FERNBACH, Compt. rend., Tome CXXXI, p. 1214 (1900); A. MANEA, Sur les Acides Gallotannique et Digallique. Thèse, Genève 1904. — 7) H. POTTEVIN, Compt. rend., Tome CXXXI, p. 1215 (1900). — 8) POTTEVIN, ibid., Tome CXXXII, p. 704 (1901), UTZ, Chem.-Ztg., Bd. XXIX, p. 31 (1905). Methylotannin: J. HERZIG u. R. TSCHERNE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 989 (1905). Ferner A. MANEA l. c. — 9) H. SCHIFF, Chem.-Ztg. Bd. XX, p. 865 (1896); Bd. XIX, p. 1680 (1895). Auch GÜNTHER, Ber. pharm. Ges., Bd. V, p. 297 (1895); SCHIFF, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 411. — 10) WALDEN, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 3151; Bd. XXXI, p. 3167 (1898)

konnte Fraktionen von verschiedener optischer Aktivität darstellen; er meint, daß das Molekulargewicht des Tannins 2—4mal so groß als dasjenige des Digallussäure-Anhydrides $C_{14}H_{10}O_9$ anzunehmen sei. Über das Jodbindungsvermögen von Tannin hat BÖTTINGER [1]) Untersuchungen angestellt. Erwähnt sei, daß SCHIFF [2]) versucht hat, durch Kondensation von Pyrogallolkarbonsäure und Phloroglucinkarbonsäure mit Phosphoroxychlorid zu gerbstoffartigen Diphenolkarbonsäuren zu gelangen.

Ellagsäure, eine Gerbsäure, welche um 2H weniger als Gallusgerbsäure enthält: $C_{14}H_8O_8$, wurde von BRACONNOT [3]) zuerst aus Gallāpfeln dargestellt, von VAUQUELIN [4]) auch in Phaseolus nachgewiesen, und späterhin noch von einer größeren Reihe anderer Fundorte angegeben. BARTH und GOLDSCHMIEDT [5]), welche sich in neuerer Zeit mit Ellagsäure befaßten, stellten sie aus den Früchten von Caesalpinia coriaria her; auch Eichenrinde, das Rhizom von Potentilla tormentilla enthalten Ellagsäure. Ellagsäure ist gelb gefärbt. Sie leitet sich nach GRAEBE [6]) von dem dem Xanthon isomeren Biphenylmethylolid

CO·O

ab, und ist am besten durch das folgende Konstitutionsbild darzustellen:

CO—O OH OH OH OH O—CO

In Algarobilla gab ZÖLFFEL [7]) eine Gerbsäure $C_{14}H_{10}O_{10}$ an, welche sich leicht in Ellagsäure und Wasser aufspalten läßt.

Eichenrindengerbsäure ist nach ETTI [8]) $C_{17}H_{16}O_9$ und nicht identisch mit Tannin, wie BERZELIUS angenommen hatte; ihr Begleiter ist in der Eichenrinde Ellagsäure. Bei einer wiederholten Darstellung gewann ETTI Präparate von der Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_9$; BÖTTINGER [9]) nimmt die Formel $C_{19}H_{16}O_{10}$ an. Es handelt sich durchweg um amorphe Präparate. Über die Darstellung sind ferner die Arbeiten von GRABOWSKY [10]) und OSER [11]) zu vergleichen. Nach BÖTTINGER enthält die Formel 5 acetylierbare Gruppen und 1 Ketonsauerstoff. ETTI meinte, es handle sich um eine Trimethylpropyldigallussäure. LOEWE [12]) und auch BÖTTINGER hielten die Gerbsäure für eine glykosidische Substanz. Darüber stehen Aufklärungen noch aus. ETTI erhielt beim Kochen der

---

1) BÖTTINGER, Chem.-Ztg., Bd. XXI, p. 460; Bd. XX, p. 984. — 2) H. SCHIFF, Lieb. Ann., Bd. CCXLV, p. 35 (1888). — 3) BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2), Tome IX, p. 181 (1818). — 4) VAUQUELIN, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXVII, p. 173 (1828); STROHMER, Monatsh. Chem., Bd. II, p. 539 (1881). — 5) BARTH u. GOLDSCHMIEDT, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 846 (1878); Bd. XII, p. 1237 (1879); Wien. Akad. Sitzungsber., Bd. LXXIX (II), p. 491 (1879); GOLDSCHMIEDT u. JAHODA, Chem. Centr., 1892, Bd. I, p. 777; COBENZL, Sitzungsber. Wien. Akad., Bd. LXXXII (II), p. 506 (1880). — 6) C. GRAEBE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 212 (1903). — 7) G. ZÖLFFEL, Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 123. — 8) ETTI, Wien. Akad., Bd. LXXXI (II), p. 495 (1880); Monatsh. Chem., Bd. I, p. 262 (1881); Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 1820 (1884); Monatsh. Chem., Bd. X, p. 647 (1889). — 9) C. BÖTTINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 1598; Bd. XVI, p. 2710 (1883). — 10) GRABOWSKY, Lieb. Ann., Bd. CXLV, p. 1. — 11) OSER, Sitzungsber. Wien. Akad., Bd. LXXII, p. 165 (1876). — 12) J. LOEWE, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XX, p. 208 (1881).

Säure nur Gallussäure, keinen Zucker. Mit H_2SO_4 gekocht, liefert die Eichenrindengerbsäure Eichenrot $C_{14}H_{16}O_6$(?), welches mit dem natürlichen Rindenphlobaphen der Eiche identisch sein soll. Die Eichenrindengerbsäure reduziert FEHLINGS Lösung und gibt eine grüne Eisenreaktion.

Eichenholzgerbsäure soll nach BÖTTINGER[1]) ein Digallussäuremethyläther sein. ETTI[2]) nimmt neuerdings an, daß die in Wasser sehr wenig löslichen Ketongerbsäuren in der Pflanze als wasserlösliche Magnesiumsalze vorkommen. Die Säuren sollen eine homologe Reihe bilden, und zwar:

$C_{16}H_{14}O_9$	Gerbsäure	von	slavonischer Stieleiche
$C_{18}H_{18}O_9$	„	„	Eichenrinde
$C_{20}H_{22}O_9$	„	„	Buchenrinde
$C_{22}H_{26}O_9$	„	„	Hopfenzapfen

Auch die Säure C_{15} ist bekannt. Die Säure C_{17} soll die Eichenrindengerbsäure sein. Doch sind wohl alle diese Formeln noch sehr unsicher.

Der prozentische Gehalt der Eichenrinde an Gerbsäure kann nach TRIMBLE[3]) bei Quercus incana bis auf 22 Proz. steigen.

Katechin, der kristallisierbare Hauptbestandteil des „Acaciakatechu", aus dem Kernholze von Acacia Catechu, sowie des „Gambir" von Ourouparia Gambir, wurde bereits 1821 durch RUNGE[4]) aufgefunden. Gutes Gambir ist fast reines Katechin. ZWENGER gewann zuerst das Brenzkatechin aus dieser Substanz. In der Kalischmelze erhielt HLASIWETZ Protokatechusäure und Phloroglucin aus Katechin. Nach GAUTIER[5]) soll Katechin auch im Mahagoniholz vorkommen. Die Formel des Katechins ist nach den neuesten Feststellungen von KOSTANECKI und TAMBOR[6]) $C_{15}H_{14}O_6 + 4H_2O$ und enthält 5 OH-Gruppen. Nach PERKIN[7]) sind im Gambir mehrere durch ihren Wassergehalt verschiedene Modifikationen von Katechin zugegen. Die Katechine färben einen mit HCl befeuchteten Holzspan rot. Die im Katechu gleichzeitig vorkommende Katechugerbsäure ist nach ETTI[8]) ein phlobaphenartiges Derivat des Katechins. Das Cyanomaclurin von Artocarpus integrifolia dürfte nach PERKIN[9]) ein katechinartiger Stoff sein, welcher an Stelle des Brenzkatechinringes einen Resorcinring enthält. Wenig bekannt sind die Gerbsäuren der „Kino" genannten Gerbstoffmaterialien des Handels. Das „Kino" von Pterocarpus Marsupium enthält Kinogerbsäure, über welche BERGHOLZ[10]), sowie WHITE[11]) Mitteilungen gemacht haben. Das Kinoin, welches ETTI[12]) aus Malabarkino beschrieben

1) BÖTTINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XX, p. 761 (1887). — 2) ETTI, Sitzungsber. Wien. Akad., Bd. XCVIII (IIb), p. 636 (1890). — 3) H. TRIMBLE, Americ. journ. pharm., 1894, p. 299. — 4) Vgl. DÖBEREINER, Schweigg. Journ., Bd. LXI, p. 378 (1831); SVANBERG, Pogg. Ann., Bd. XXXIX, p. 161 (1836); WACKENRODER, Lieb. Ann., Bd. XXXVII, p. 306 (1841); ZWENGER, ibid., p. 320; DELFFS, Berzelius' Jahresber., Bd. XXVII, p. 284 (1848); NEUBAUER, Lieb. Ann., Bd. XCVI, p. 337 (1855). — 5) GAUTIER, Compt. rend., Tome LXXXVI, p. 668 (1878); Tome LXXXV, p. 342 (1877). — 6) KOSTANECKI u. TAMBOR, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 1867 (1902); KARNOWSKI u. TAMBOR, ibid., p. 2408; KONSTANECKI, ibid., p. 2410. Auch CLAUSER, ibid., Bd. XXXVI, p. 101 (1903). — 7) PERKIN u. YOSHITAKE, Proc. chem. soc., Vol. XVIII, p. 309; Journ. chem. soc., Vol. LXXXI, p. 1160 (1902); PERKIN, Proc. chem. soc., Vol. XX, p. 171 (1904). — 8) ETTI, Wien. Akad. (1881). Bd. LXXXIV (II), p. 553. Über Gambirrot auch DIETERICH, Ber. pharm. Ges., Bd. VII, p. 153 (1897). — 9) A. G. PERKIN, Proc. chem. soc., Vol. XX, p. 170 (1904). — 10) BERGHOLZ, Dissert. Dorpat, 1884. — 11) E. WHITE, Chem. Centr., 1904, Bd. I, p. 33. — 12) ETTI, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1879 (1878).

hatte, konnte von WHITE[1]) nicht erhalten werden. Die Kinosorten von australischen Eucalyptusarten enthalten nach SMITH und MAIDEN[2]) kristallinische, in heißem Wasser nicht lösliche Bestandteile, die als Eudesmin $C_{26}H_{30}O_8$ und Aromadendrin $C_{29}H_{26}O_{12} + 3\,H_2O$ beschrieben wurden.

Chebulinsäure, angegeben von FRIDOLIN[3]) aus den Früchten der Terminalia Chebula (Myrobalanen), ist kristallisierbar, gibt bei der Spaltung unter Wasseraufnahme Gallussäure und eine Gerbsäure $C_{14}H_{14}O_{10}$. Nach ADOLPHI[4]) enthält sie 4 OH-Gruppen, und ist nicht als glykosidische Gerbsäure anzusehen. Sie fällt Leimlösungen und gibt eine blauschwarze Eisenreaktion.

Die übrigen Gerbsäuren sind noch viel weniger untersucht, als die bereits genannten. In allem scheint es sich um hoch zusammengesetzte Stoffe zu handeln, welche zur Gallussäure und Ellagsäure, vielleicht auch noch anderen verwandten Säuren in Beziehung stehen, und methylierte, anhydrierte Derivate komplexer Natur vorstellen. Eine Anzahl von ihnen ist glykosidischer Natur, wenn auch dies nicht so häufig vorkommen mag, als früher angenommen wurde. Abgesehen von der Einteilung in glykosidische und nichtglykosidische Gerbsäuren kann man mit KUNZ-KRAUSE[5]) auch noch unterscheiden nach den Ausgangsverbindungen („Tannogene“ nach KRÄMER): 1. Aromatische Oxysäuren der Benzol- und Styrolreihe. 2. Oxydations- und Kondensationsprodukte solcher Oxysäuren: Ketongerbsäuren ETTI. 3. Gerbsäuren mit Glukose- oder Phloroglucinrest: Glukotannoide, Phloroglukotannoide. Nach Mitteilungen von KUNZ-KRAUSE[6]) aus jüngster Zeit sollen endlich cyklische Fettsäuren als Begleiter der Gerbstoffe auftreten, von welchen die Cyklogallipharsäure aus Galläpfeln bisher isoliert worden ist. Diese Säure: $C_{20}H_{34}(OH)\cdot COOH$ dürfte eine den Cyclohexenkarbonsäuren ähnliche Konstitution haben. Die Untersuchungen auf dem Gebiete der Gerbsäuren haben bedeutende Schwierigkeiten, da meist ein Gemisch verschiedener Anhydride derselben, überdies aus differenten Reihen vorliegt, und aus Stoffen besteht, welche leicht veränderlich, schwer trennbar und häufig kolloidalen Charakters sind. In dieser Richtung findet man in der vergleichenden Untersuchung von FRIDOLIN[3]) manche Belehrungen. Auchsei auf die Studien über Bromderivate dar Gerbsäuren von BÖTTINGER[7]) hingewiesen.

Eine kurze Aufzählung verschiedener Gerbsäuren in botanischer Anordnung nach ihrer Abstammung sei hier angeschlossen.

Filixgerbsäure, aus dem Stamme von Polystichum Filix mas; Tannaspidsäure MALIN[8]), soll glykosidisch sein; neuerdings von REICH[9]) untersucht. — Gerbsäuren aus Aspidium athamanticum (Rhiz. Pannae) [HEFFTER[10])]. — Von Moosen ist Dicranumgerbsäure bekannt, bei zahlreichen Arten in den Zellmembranen nachgewiesen [CZAPEK[11])]. Hemlockrindengerbsäure aus Abies canadensis, nach BÖTTINGER[12]): $C_{20}H_{18}O_{10}$,

1) WHITE, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 1413. — 2) H. G. SMITH, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 170; MAIDEN u. SMITH, ibid., p. 611. — 3) A. FRIDOLIN, Dissert. Dorpat, 1884; Sitz.-Ber. Dorpater Naturforsch. Ges., 1884, p. 131; Chem. Centr., 1885, p. 62. — 4) W. ADOLPHI, Chem. Centr., 1893, Bd. I. p. 34. — 5) H. KUNZ-KRAUSE, Pharm. Ztg., Bd. XLII, No. 90 (1897); Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 1176; Schweiz. Wochenschr. Pharm., 1898, p. 424; Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 559. Zur Konstitution der Gerbstoffe aus der Pyrogallol- und Brenzkatechinreihe: M. NIERENSTEIN, Chem.-Ztg., 1905, No. 7, p. 84. — 6) H. KUNZ-KRAUSE, Arch. Pharm., Bd. CCXLII, p. 256 (1904); Journ. prakt. Chem., Bd. LXIX, p. 385 (1904). — 7) C. BÖTTINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 1123 (1884). — 8) MALIN, Lieb. Ann., Bd. CXLIII, p. 276 (1867). — 9) R. REICH, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 648 (1900). — 10) HEFFTER, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 660. — 11) CZAPEK, Flora, Bd. LXXXVI, p. 365 (1899). — 12) BÖTTINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 1041 (1884).

homolog der Eichenrindengerbsäure. — Sequojagerbsäure aus den Zapfen der Sequ. gigantea: HEYL [1]): $C_{21}H_{20}O_{10}$.

Erlenholzgerbsäure, von Alnus glutinosa, glykosidisch, gibt Brenzkatechin: DREYKORN und REICHARDT [2]). Erlenrindengerbstoff: STENHOUSE [3]). Kastaniengerbsäure in allen Teilen des Baumes: ROCHLEDER, LUCA, NASS [4]); nach ROCHLEDER stimmt die Gerbsäure aus den Nadeln der Abies pectinata damit vollständig überein. Gerbsäure aus Zuckerrübensaft: LIPPMANN [5]), gibt in der Alkalischmelze Protokatechusäure, mit Baryt behandelt Kaffeesäure. Gerbsäure aus Polygonum Bistorta (Rhizom): BJALOBRZESKI, BRODSKI [6]): ein wasserlösliches Gallophloroglukotannoid und ein wasserunlöslicher Gerbstoff. Man erhält durch fraktioniertes Aussalzen mit NaCl Fraktionen verschiedener Löslichkeit und verschiedener Zusammensetzung. Glukotannoide aus Rheumwurzel. GILSON [7]) stellte 2 neue Glukotannoide dar: Glukogallin $C_{13}H_{16}O_{10}$, kristallisiert, wird nicht durch Gelatine und Eiweiß gefällt; verdünnte H_2SO_4 spaltet es in Gallussäure und Dextrose. Tetrarin $C_{32}H_{32}O_{12}$, kristallisierbar, wird von verdünnter Säure gespalten unter Bildung von Traubenzucker, Gallussäure, Zimmtsäure und Rheosmin. Letzteres: $C_{10}H_{12}O_2$ ist ein Aldehyd; endlich wurde Katechin in Rhabarber nachgewiesen. Nymphaeagerbsäuren: FRIDOLIN [8]). Perseagerbsäure aus Persea Lingua-Rinde: $C_{17}H_{17}O_9$: ARATA [9]), gibt bei der trockenen Destillation Pyrokatechol. Desgleichen der Gerbstoff aus Alcornocorinde [HARTWICH [10])]. Sorbitannsäure, aus den Früchten von Sorbus Aucuparia [VINCENT und DELACHANAL [11])], steht dem Kaffeegerbstoff nahe. Ratanhiagerbsäure aus Krameria triandra: $C_{20}H_{20}O_9$, grüne Eisenreaktion; gibt bei der trockenen Destillation Brenzkatechin, in der Kalischmelze Phloroglucin und Protokatechusäure. Ratanhiarot soll sein $C_{20}H_{18}O_8$ [RAABE [12])]. Tormentillgerbsäure aus Potentilla Tormentilla. Bablahgerbsäure (Acacia arabica): WILBUSZEWITCZ [13]), gibt in der Kalischmelze Protokatechusäure. Cocagerbsäure $C_{17}H_{22}O_{10}$: WARDEN [14]). Weingerbsäure (Oenotannin) gibt eine grüne Eisenreaktion, reduziert $AgNO_3$: GAUTIER [15]). Mangrovegerbsäure, in der lufttrockenen Borke von Rhizophora Mangle bis 24 Proz. Eisengrünend, angeblich identisch mit der Gerbsäure von Aesculus und Tormentilla [TRIMBLE, BUSSE [16])]. Gerbsäure der Jutebastfasern. Nach BEVAN und CROSS [17]) steht der aromatische Bestandteil der Jutefaser den Gerbstoffen nahe; in der Kalischmelze entsteht daraus Phloroglucin und Protokatechusäure. Paullinitannsäure aus Guarana (Paullinia sorbilis): GREENE [18]). Gerbsäure der Mangiferafrucht: AVEQUIN [19]). Gerb-

1) HEYL, Pharm. Centralhalle, Bd. XLII, No. 25 (1901); Gerbstoff des Gerstenkorns: H. SEYFFERT. Wochenschr. Brauerei, Bd. XXI, p. 483 (1904). — 2) DREYKORN u. REICHARDT, Dingl. polytechn. Journ., Bd. CXCV, p. 157 (1870). — 3) STENHOUSE, Chem. Centr., 1843, p. 48. — 4) ROCHLEDER, Journ. prakt. Chem., Bd. C, p. 346 (1867); S. DE LUCA, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 2251 (1881); P. NASS, Just bot. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 143. — 5) V. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 674 (1898). — 6) BJALOBRZESKI, Just bot. Jahresber., 1900, Bd. II, p. 6; BRODSKI, Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 532. — 7) EUG. GILSON, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 385 (1903). — 8) S. Anm. 3, p. 574. — 9) ARATA, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 2251 (1881). — 10) C. HARTWICH u. DÜNNENBERGER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 341 (1900). — 11) VINCENT u. DELACHANAL, Chem. Centr., 1887, p. 633. — 12) A. RAABE, Just Jahresber., 1881, Bd. I, p. 118. — 13) WILBUSZEWITCZ, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 349 (1886). — 14) C. J. WARDEN, Chem. News, Vol. LVIII, p. 249 (1888). — 15) A. GAUTIER, Bull. soc. chim., Tome XXVII, p. 496 (1877). — 16) H. TRIMBLE, Contrib. Bot. Lab. Univ. Pensylvan., Vol. I, p. 50 (1892); W. BUSSE, Arbeit. kais. Gesundheitsamt, Bd. XV, p. 177 (1899). — 17) BEVAN u. CROSS, Chem. News, Vol. XLIV, p. 64 (1881). — 18) GREENE, Amer. journ. pharm. (4), Vol. VII, p. 388 (1877). — 19) AVEQUIN, Ann. chim. phys. (2), Vol. XLVII, p. 20 (1831).

säuren der Fruchtschalen von Punica Granatum angeblich glykosidisch[1]). Hederagerbsäure: POSSELT[2]). Gerbstoffe der Fruchtschalen von Vitis vinifera: GIRARD und LINDET[3]). Leditannsäure aus den Blättern von Ledum: WILLIGK[4]). Rhodotannsäure aus Rhododendron ferrugineum: R. SCHWARZ[5]). Callutannsäure aus Calluna vulgaris: ROCHLEDER[6]). Gentianagerbsäure aus Gent. Burseri: VILLE[7]). Eine glykosidische Gerbsäure in den Blättern von Lawsonia inermis: RIJN[8]). Tabakgerbsäure soll mit Kaffeesäure verwandt sein: SAVERY[9]). Rubitannsäure in den Blättern von Rubia tinctorum: WILLIGK[10]). Galitannsäure in Gal. verum und G. Aparine: SCHWARZ[11]). Aspertannsäure aus Asperula odorata: R. SCHWARZ[12]).

Chinagerbsäure der Chinarinden, SCHWARZ, HLASIWETZ, KÜHL[13]), soll glykosidisch sein und bei der Spaltung Chinarot und Zucker liefern. Bei der trockenen Destillation entsteht Brenzkatechin. Nach BEITTER[14]) gibt diese Gerbsäure, ebenso die Guaranagerbsäure, die Digitalinreaktion mit Fe-haltiger Schwefelsäure nach KELLER-KILIANI. Chinovagerbsäure ist die Gerbsäure aus China nova: $C_{24}H_{18}O_8$ [HLASIWETZ[15])]. Helianthsäure nannten LUDWIG und KROMEYER[16]) die glykosidische Gerbsäure aus den Samen von Helianthus annuus.

Die „Gerbstoffreaktionen"; Bemerkungen über den Begriff „Gerbstoff" in der Botanik.

Die Bevorzugung der leicht anzustellenden mikrochemischen Farbenreaktionen seitens der Botaniker anatomischer Richtung hat es mit sich gebracht, daß der Begriff der „Gerbstoffe" in der Botanik ein viel zu weiter und unbestimmter geworden ist. Gewöhnlich wurde sogar nur nach dem Ausfalle der Eisenprobe klassifiziert, und es braucht nicht erst erwähnt zu werden, daß Stoffe wie Eugenol, Vanillin, Homogentisinsäure, aber selbst Morphin auf diesem Wege von „Gerbstoffen" nicht unterschieden werden können. Ausführlicher ist auf diese Kritik REINITZER[17]) eingegangen, welcher vorschlug, die Benennung „Gerbstoffe" ganz in der chemischen Physiologie zu vermeiden, und als solche nur jene Substanzen zusammenzufassen, welche tatsächlich zum Gerben benützt werden.

Immerhin kann man die üblichen mikrochemischen Proben mit der nötigen Reserve und Kritik ganz wohl zum Aufsuchen der als „Gerbsäuren" zusammengefaßten Phenolsäurederivate benutzen, zumal wenn die chemische Analyse des Materials Hand in Hand mit der mikroskopischen Untersuchung angestellt wird. Statt der gewöhnlichen wässe-

---

1) RIJN, Die Glykoside, (1900), p. 327. — 2) POSSELT, zit. bei Husemann-Hilger, l. c., p. 969. — 3) A. GIRARD u. LINDET, Bull. soc. chim. (3), Tome XIX, p. 583 (1898); Quebrachogerbstoff aus dem Holz von Schinopsis Balansae Engl.: M. NIERENSTEIN, Chem. Centr. 1905, Bd. I, p. 936. — 4) E. WILLIGK, Lieb. Ann., Bd. LXXXIV, p. 363 (1852). — 5) R. SCHWARZ, Lieb. Ann., Bd. LXXXIV, p. 361 (1852). — 6) ROCHLEDER, Lieb. Ann., Bd. LXXXIV, p. 354 (1852). — 7) VILLE, Just bot. Jahresb., 1877, p. 631. — 8) VAN RIJN, l. c., p. 326. — 9) T. J. SAVERY, Journ. chem. soc., 1884, Vol. I. — 10) WILLIGK, Lieb. Ann., Bd. LXXXII, p. 339 (1852). — 11) SCHWARZ, ibid., Bd. LXXXIII, p. 57 (1852). — 12) SCHWARZ, ibid., Bd. LXXX, p. 333 (1851); VIELGUTH, Vierteljahrsschr. prakt. Pharm., Bd. V, p. 193. — 13) R. SCHWARZ, Lieb. Ann., Bd. LXXX, p. 330 (1851); HLASIWETZ, Lieb. Ann., Bd. LXXIX, p. 129 (1851); H. KÜHL, Just bot. Jahresber., 1902, Bd. II, p. 34. — 14) BEITTER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, Heft 2 (1897). — 15) HLASIWETZ, Lieb. Ann., Bd. LXXIX, p. 130. — 16) LUDWIG u. KROMEYER, Arch. Pharm. (2), Bd. XCIX, p. 1, 285. — 17) F. REINITZER, Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 187 (1889).

rigen $FeCl_3$-Lösung verwendet MOELLER[1]) $FeCl_3$ in wasserfreiem Äther gelöst, sodann auch Liquor ferri acetici oder auch zitronensaures Eisenoxydammoniak. MOLL[2]) legt die Organstückchen zunächst 8—10 Tage in konzentrierte Kupferacetatlösung ein und behandelt sodann mit Eisenacetat. LOEW und BOKORNY[3]) legten Algen zum Gerbstoffnachweis für 12—24 Stunden in kaltbereitete konzentrierte $FeSO_4$-Lösung ein. Die rotbraune Fällung der Gerbsäuren mit Kaliumbichromat wendete SANIO[4]) zuerst an. Meist haben die Gerbsäuren auch stark reduzierende Eigenschaften, was schon 1822 DÖBEREINER[5]) hinsichtlich Silber- und Quecksilbersalzen beobachtete. Auch Osmiumsäure wird reduziert [DUFOUR, STADLER[6])]. GARDINER[7]) empfahl Ammoniummolybdat in konzentriertem Chlorammonium gelöst als Gerbstoffreagens: es gibt mit Gerbsäuren einen gelben Niederschlag. Natriumwolframat mit essigsaurem Na gemischt, gibt eine braune oder gelbe Fällung [BRAEMER[8])]. FEHLINGS Lösung wird von vielen, aber nicht von allen Gerbsäuren stark reduziert, darüber sind die Angaben von LIDFORSS[9]) zu vergleichen.

Da es sich häufig um Pyrogallol- und Gallussäurederivate handelt, ist auch die NASSEsche Jodreaktion in vielen Fällen brauchbar. Mit Schwefelammon geben Gerbsäurelösungen oft gelbe, rote, braune Färbungen [EITNER und MEERKATZ[10])]. NESSLERS Reagens gibt mit vielen aromatischen Stoffen Farbenreaktionen, auch mit Gerbsäuren braune Niederschläge [MOORE[11])]. Auch die braunrote Färbung, welche Gerbstoffe in alkalischer Lösung durch Oxydation annehmen, kann unter Umständen benutzt werden. Mit Phenylhydrazin in alkalischer Lösung gibt Tannin nach BÖTTINGER[12]) eine grünblaue Färbung, nicht aber Gallussäure und Pyrogallol.

Alkalikarbonate, Ammoniak, organische Basen fällen Gerbsäuren häufig in den Zellen selbst aus [WATSON, J. AF KLERCKER[13])]; es entstehen feine Tröpfchen oder stäbchenförmige Ausscheidungen. Auch die Koffeinfällungen in Spirogyrazellen, die „Proteosomen" LOEW und BOKORNYS „aktives Albumin" zählen vielleicht hierher. Gallussäure wird aber durch die genannten Reagentien nicht gefällt. Ferner vermag Methylenblau im Innern der Zellen Gerbsäureniederschläge zu erzeugen [PFEFFER[14])]. WAAGE[15]) fand, daß Phloroglucin durch Methylenblau ebenfalls niedergeschlagen wird. Bei PFEFFER ist sodann Näheres über die Gerbstofffällung durch Ammoniumkarbonat („Aggregationsphänomen") einzusehen.

Auch Antipyrin fällt Gerbstoffe [CROUZEL[16])].

---

1) H. MOELLER, Ber. bot. Ges., Bd. VI, p. LXIX (1888). — 2) J. W. MOLL, Rec. trav. chim., Tome III, p. 363 (1885); Just bot. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 84. — 3) LOEW u. BOKORNY, Bot. Centr., Bd. XXXIX, p. 370 (1889). Vgl. auch NICKEL, Farbenreakt. der Kohlenstoffverbindungen (1890), 2. Aufl., p. 66. — 4) SANIO, Bot. Ztg., 1863, p. 17; WESTERMAIER u. WAGNER, Dissert. Göttingen, 1887; NICKEL, l. c., p. 73. — 5) DÖBEREINER, Schweigg. Journ, Bd. XXXV, p. 114 (1822). — 6) J. DUFOUR, S. STADLER: Just bot. Jahresber., 1886, Bd. I, p. 7. — 7) W. GARDINER, Proc. Cambridge Phil. Soc., 1884, p. 588. — 8) L. BRAEMER, Bull. soc. hist. nat. Toulouse 1889; Bot. Centr., Bd. XXXVIII, p. 820 (1889). — 9) LIDFORSS, Bot. Centr., Bd. LIX, p. 281 (1894) — 10) EITNER u. MEERKATZ, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. II, p. 287. — 11) SP. MOORE, Journ. roy. microsc. soc., Vol. X, p. 533 (1890); Journ. Linn. soc., Vol. XXVII, p. 527 (1891). — 12) C. BÖTTINGER, Lieb. Ann., Bd. CCLVI, p. 341 (1890). — 13) W. WATSON, Pharm. Journ. Tr. (3), Vol. IX, p. 46 (1878); J. AF KLERCKER Gerbstoff-, vakuolen (1888), p. 42. — 14) W. PFEFFER, Untersuch. botan. Instit. Tübingen, Bd. II, p. 231 (1886). — 15) TH. WAAGE, Chem. Centr., 1890, Bd. II, p. 1030. — 16) E. CROUZEL, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1347.

Quantitative Gerbstoffbestimmung.

Für physiologische exakte Untersuchungen ist eine brauchbare Bestimmungsmethode der Gerbsäuren kaum vorhanden; man war vor allem bemüht, Methoden ausfindig zu machen, welche der chemischen Praxis genügen, doch ist vielleicht selbst dieses Ziel noch nicht völlig erreicht worden. Die ältesten Methoden bedienten sich der Ausfällung der Gerbsäuren durch verdünnte Gelatinelösung (DAVY, MEUNIER und WARINGTON, G. MÜLLER), andere der Absorption der Gerbstoffe durch frische enthaarte Tierhaut [BELL-STEPHENS, HAMMER, MUNTZ und RAMSPACHER [1])], weitere Methoden der Ausfällung durch Schwermetallsalze [BOUSSINGAULT [2])] und endlich der Oxydation durch $KMnO_4$ in saurer oder alkalischer Lösung [LÖWENTHAL, POUCHET [3])]. JEAN [4]) wollte die Jodabsorption der Gerbsäuren zu deren Bestimmung anwenden.

Als die brauchbarste Methode gilt die von LÖWENTHAL [5]) begründete Methode, den Wert der gerbstoffhaltigen Lösung für Kaliumpermanganat vor und nach Ausfällung der Gerbstoffe durch Leimlösung oder Hautpulver zu bestimmen und aus der Differenz auf den Gerbstoffgehalt zu schließen. In der Praxis begnügt man sich mit der Ermittlung der Differenz der Trockenrückstände des wässerigen Extraktes der Gerbmaterialien vor und nach Behandlung mit Hautpulver [6]). Eine Beschreibung der Methode von LÖWENTHAL, mit den Vereinfachungen, welche HAMMER eingeführt hat, findet sich in den analytischen Handbüchern, z. B. jenem von FRESENIUS [7]). DIEUDONNÉ [8]) schlug vor, aus der Dichtendifferenz des Extraktes vor und nach Behandlung mit Hautpulver den Gerbstoffgehalt zu ermitteln. Es ist vorteilhaft, die Behandlung mit Hautpulver mit Hilfe einer Schüttelmaschine vorzunehmen. Ein Nachteil dieser Methode ist darin gelegen, daß nicht alle Hautpulverpräparate gleich geeignet sind. SCHMITZ-DUMONT [9]) erreichte gute Erfolge mit Formalingelatine statt Hautpulver. Die Extraktstoffe der Haut sind vor der Benutzung des Pulvers sorgfältig auszuwaschen. Nach COUNCLER und SCHRÖDER [10]) reduzieren 34,36 Teile Tannin so viel $KMnO_4$, wie 63 Teile reiner Oxalsäure. ULBRICHT [11]) empfiehlt die Permanganatlösung auf Eisen oder Oxalsäure, und nicht auf Tannin zu stellen. WISLICENUS [12]) gibt an, daß ein Tonerdepräparat das Hautpulver ersetzen könne.

Man hat auch kolorimetrische Verfahren für die Gerbstoffbestimmung mit $FeCl_3$ ermittelt [DURIEN, JEAN [13])]. Zur Anwendung der FEHLING-

---

1) MUNTZ u. RAMSPACHER, Ann. chim. phys., 1875, p. 86. — 2) BOUSSINGAULT, Agronomie, Tome VI, p. 141 (1878); FLECK, Wagners Jahresber. techn. Chem., 1860, p. 531; EDER, Dingl. polytechn. Journ., Bd. CCXXIX, p. 81 (1878). — 3) LÖWENTHAL, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XVI, p. 33, 201 (1877); POUCHET, Monit. scient. (3), Tome VI, p. 1130 (1876). — 4) F. JEAN, Bull. soc. chim., Tome XXV, p. 511 (1876); Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 1107; MUSSET, Pharm. Centralhalle, Bd. XXV, p. 179 (1884). — 5) LÖWENTHAL, l. c., Bd. XX, p. 91 (1881); SIMAND, Dingl. polyt. Journ. Bd. CCLI, p. 471 (1884); NÖTZLI, ibid., 1886; PROCTER, Ber. chem. Ges., Bd. XIX (1886); GANTTER, Chem. Centr., 1889, Bd. II, p. 945; PROCTER, Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 178. — 6) Vgl. Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXVIII, p. 111 (1889). — 7) FRESENIUS, Quantitat. Analyse, Bd. II, p. 619. — 8) H. DIEUDONNÉ, Chem. Centr., 1886, p. 843. — 9) SCHMITZ-DUMONT, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 394. Über Hautpulverbereitung auch BARTEL, Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 236. — 10) C. COUNCLER u. SCHRÖDER, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 1373 (1882). — 11) ULBRICHT, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 1116 (1885). — 12) H. WISLICENUS, Zeitschr. angew. Chem., Bd. XVII, p. 801 (1904). — 13) DURIEN, Arch. Pharm., Bd. XXII, p. 323 (1884); JEAN, Bull. soc. chim., 1885, Tome XLIV, p. 183; HINSDALE, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXX, p. 365 (1891).

schen Lösung für die Gerbstoffbestimmung hat SONNENSCHEIN [1]) festgestellt, daß 1 g CuO 0,4126 g Tannin und 0,4245 g Dextrose entspricht.

Erwähnt sei sodann das Verfahren von NEUBAUER [2]), in welchem die Gerbsäuren durch Tierkohle absorbiert werden und der Titer des Extraktes auf $KMnO_4$ vor und nach der Extraktion bestimmt wird; dasselbe ist aber noch ungenauer als die Hautpulververfahren. Ob das von FELDMANN [3]) neuestens angegebene Verfahren, Tanninlösung in Gegenwart von Indigolösung und H_2SO_4 mit Chlorkalk zu titrieren, Vorteile bietet, muß erst durch Nachprüfung entschieden werden. Möglicherweise werden sich Verbesserungen der vorhandenen Methoden für exaktwissenschaftliche Zwecke noch durch passende Wahl der Extraktionsmittel [Aceton: TRIMBLE und PEACOCK [4])] erreichen lassen. Das Hautpulver ist inbezug auf seine Wirkungssphäre neuestens von PROCTER und BLOCKEY [5]) untersucht worden, wobei es sich ergab, daß alle mehrwertigen Phenole und ihre Derivate mitabsorbiert werden. Sind Pflanzensäuren vorhanden, so wird das Hautpulver mit Chromsulfat oder Chromalaun zu behandeln sein [SCHULTZE, JOHANSON [6])]. Jedenfalls wird eine möglichst eingehende Untersuchung der auf Gerbstoffgehalt zu prüfenden Untersuchungsmaterialien auf Säuren, Eiweiß, Zucker, aromatische Bestandteile etc. vorauszuschicken sein, ehe man die derzeit von der Gerbstoffchemie gelieferten Methoden zu physiologischen Zwecken verwenden kann.

Gerbstoffe bei Algen.

Bei den heute vorliegenden Angaben über gerbstoffartige Verbindungen im Stoffwechsel der Algen läßt es sich schwer angeben, ob die vorkommenden Substanzen ebenso wie bei Phanerogamen kompliziert aufgebaute Gerbsäuren darstellen, oder mehrwertige Phenole, z. B. Phloroglucin, da eingehende analytische Studien fehlen und man ausschließlich auf die Deutung mikrochemischer Reaktionen angewiesen ist.

Von vorliegenden Tatsachen seien hier die Beobachtungen von LOEW und BOKORNY [7]) über Vorkommen von silberreduzierenden Substanzen im Protoplasma lebender Algenzellen (Ursache dieser Reduktion ungewiß), ferner über die Bläuung des Plasma von Spirogyra durch Eisenvitriol angeführt. SCHNETZLER [8]) erhielt Blaufärbung mit $FeSO_4$ und Niederschlagbildung auch im Alkoholextrakte verschiedener Süßwasseralgen; nach WILDEMAN [9]) sind die Zygnemen und Mesocarpeen besonders gerbstoffreich, während die Cladophoren, Conferven, Vaucherien u. a. keinen „Gerbstoff" nachweisen ließen. Nach OVERTON [10]) enthalten auch die Stachelkugeln im Zellinhalte der Characeen in der Mehrzahl Gerbstoff. BERTHOLD [11]) machte darauf aufmerksam, daß die inneren Plasmaschichten bei Zygnema und Mesocarpus von zahlreichen kleinen Gerbstoffvakuolen erfüllt sind; ferner zeigen die stark lichtbrechenden Tropfen in der

1) A. SONNENSCHEIN, Dingl. polytechn. Journ., Bd. CCLVI, p. 555 (1885). — 2) NEUBAUER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. X, p. 1 (1871). — 3) P. FELDMANN, Pharm. Ztg., Bd. XLVIII, p. 255 (1903). — 4) H. TRIMBLE u. PEACOCK, Chem. Centralbl., 1893, Bd. II, p. 1003. — 5) PROCTER u. BLOCKEY, Chem. Centralbl., 1903, Bd. II, p. 153. — 6) SCHULTZE, Dingl. polytechn. Journ., Bd. CLXXXII, p. 155; E. JOHANSON, Pharm. Zeitschr. für Rußland, 1883, p. 577. — 7) O. LOEW u. TH. BOKORNY, Pflüg. Arch., Bd. XXV, p. 150; Bd. XXVI, p. 50 (1881); Biol. Centr., Bd. I, p. 193 (1881); Chem. Ursach. des Lebens, 1881. — 8) J. B. SCHNETZLER, Bot. Centr., Bd. XVI, p. 157 (1883). — 9) E. DE WILDEMAN, Bull. soc. bot. Belg., Tome XXV, p. 125 (1886). — 10) OVERTON, Bot. Centr., Bd. XLIV, p. 5 (1890). — 11) BERTHOLD, Protoplasmamechanik (1886), p. 56.

Umgebung des Zellkernes bei Braunalgen Gerbstoffreaktionen. Die „Physoden“ CRATOS[1]) sind nach ihren Reaktionen reich an Phloroglucin oder an Phloroglucinderivaten. Auch HUNGER[2]) äußert sich dahin, daß diese Gebilde, welche HANSTEEN[3]) als „Fukosankörnchen“ beschrieben hatte, vielleicht Phloroglukoside enthalten.

Verschiedene Autoren, wie WILDEMAN, sehen die gerbstoffartigen Substanzen der Algen als Materialien an, welche im Stoffwechsel wieder Verwendung finden; derselben Meinung ist BOKORNY[4]) bezüglich des „Gerbstoffes“ von Spirogyra. Diese Ansichten sind naturgemäß recht unsicher.

Gerbstoffe bei Pilzen.

Gerbstoffartige Substanzen scheinen aus noch unbekannten Gründen bei Pilzen eine weniger bedeutungsvolle Rolle zu spielen, doch fehlen den Pilzen solche Stoffe nicht. Besonders die dauerhaften Fruchtkörper der Polyporeen enthalten nach den Beobachtungen von SOROKIN[5]) und O. NAUMANN[6]) Gerbstoffe, weniger die Agaricineen mit weichem Fruchtkörper. Durchschnittlich enthalten die Polyporeen nach NAUMANN 0,293 Proz., die Agaricineen 0,005 Proz. „Gerbstoff“. Bei manchen Stereumarten (St. sanguinolentum, spadiceum) scheint der Inhalt besonderer Hyphen einen rotbraunen als „Gerbstoff“ angesprochenen Stoff zu führen, welcher an der Luft blutrote Färbung annimmt [KINDERMANN[7])]. Natürlich können im Pilz vorkommende Gerbstoffe auch aus dem Substrat aufgenommen sein; doch sind nicht alle gerbstoffhaltiges Material bewohnenden Pilze nach NAUMANN selbst gerbstoffführend. GOLDMANN[8]) führt ferner Peziza inquinans als gerbstoffhaltig an. Genauere chemische Kenntnisse fehlen bezüglich der in Rede stehenden Substanzen fast völlig.

Entgegen den Angaben von JÖRGENSEN[9]) konnte WILL[10]) in Hefezellen mit dem Reagens von SEYDA[11]) (stark verdünnte Lösung von Goldchloridnatrium) keinen Gerbstoff nachweisen, ebensowenig mit Eisenreagentien.

Gerbstoffe bei Moosen und Farnen.

Einige aufgefundene Vertreter dieser Stoffgruppe bei Moosen und Farnen, wie die Dicranumgerbsäure und Filixgerbsäure, wurden bereits oben erwähnt. Quantitative Untersuchungen über Verbreitung von Gerbsäuren in den genannten Pflanzengruppen stehen noch aus.

Gerbstoffe in Laubblättern.

Für die experimentelle Erforschung der Stellung der Gerbsäuren im pflanzlichen Stoffwechsel stellen die Blätter ein besonders günstiges Material dar, da dieselben häufig sehr reichlich Gerbstoffe zu bilden imstande sind und auch im isolierten Zustande künstlich ernährt oder beliebigen

1) E. CRATO, Bot. Ztg., 1893, Bd. I, p. 157. — 2) HUNGER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVIII, p. 50 (1902). — 3) B. HANSTEEN, ibid., Bd. XXIV, p. 317; Bd. XXXV, p. 611 (1900); L. KOCH, Dissert. Rostock, 1896. — 4) BOKORNY, Chem.-Ztg., 1896, No. 103. — 5) N. SOROKIN, Just bot. Jahresber., 1878, Bd. I, p. 448. — 6) O. NAUMANN, Bot. Centr., Bd. LXV, p. 254 (1896). — 7) V. KINDERMANN, Österr. bot. Zeitschr., 1901, p. 32. — 8) J. GOLDMANN, Pogg. Ann., Bd. LXVII, p. 129 (1846). — 9) JÖRGENSEN, Mikroorganismen d. Gärungsindustr., 4. Aufl., p. 5 (1898). — 10) H. WILL, Centr. Bakt. (II), Bd. VI, p. 807 (1900). — 11) A. SEYDA, Chem.-Ztg., Bd. XXII, p. 1085 (1898).

Versuchsbedingungen unterworfen werden können. Versuche von BÜSGEN[1]) scheinen in der Tat bereits erwiesen zu haben, daß Gerbsäuren aus zugeführtem Zucker in Blättern gebildet werden können: Blattstücke, welche auf 10-proz. Traubenzuckerlösung im Dunkeln gehalten wurden, zeigten nach 5—6 Tagen eine beträchtliche Zunahme ihres Gerbstoffgehaltes, während Kontrollobjekte auf reinem Wasser schwimmend die Gerbstoffvermehrung nur in geringem Maße zeigten. Allerdings sind diese Versuchsresultate noch vieldeutig.

Der Gerbsäuregehalt von Blättern steigt in manchen Fällen relativ sehr bedeutend. Teeblätter enthalten nach HILL[2]) im Mittel 14,79 Proz. der Trockensubstanz an Gerbsäure [Digallussäureanhydrid nach HILGER und TRETZEL[3])]; japanischer Tee enthält nach JUNKER VON LANDEGG[4]) meist 14—16 Proz., aber auch bis 25 Proz. Gerbsäure; brasilianische Teesorten sind nach den Analysen von PECKOLT[5]) bedeutend gerbstoffärmer als die chinesischen. KELLNER[6]) und seinen Mitarbeitern MAKINO und OGASAWARA verdanken wir vergleichende Untersuchungen über den Gerbstoffgehalt der Teeblätter nach Alter und Jahreszeit. Mit fortschreitender Ausbildung der Blätter nimmt der Gerbsäuregehalt relativ zu (Bestimmung nach LÖWENTHAL). Die Blätter enthielten an Gerbstoff in Prozenten der Trockensubstanz:

Am 15.	Mai	8,53	Proz.	am 15.	September	11,32	Proz.
„ 30.	„	9,67	„	„ 30.	„	10,91	„
„ 15.	Juni	10,10	„	„ 15.	Oktober	11,21	„
„ 30.	„	10,25	„	„ 30.	„	11,27	„
„ 15.	Juli	9,40	„	„ 15.	November	11,34	„
„ 30.	„	10,44	„	„ 30.	„	12,16	„
„ 15.	Aug.	10,75	„	„ 15.	Mai	11,11	„
„ 30.	„	11,09	„	(alte Blätter)			

Gleichzeitig nimmt die Trockensubstanz der Blätter an Menge zu. Ein großer Teil der als „Gerbstoff“ bestimmten Substanzen dürfte daher gewiß aplastischer Natur sein.

Die als „Sumach“ angewendeten Blätter von Rhus coriaria und anderen Rhusarten sind etwa so gerbstoffreich wie Thea: 13—15 Proz. Gerbstoffe. Analysen lieferten COUNCLER, LIDOW, MACAGNO[7]). Der letztgenannte, welcher von Mitte Juni bis Mitte August obere und untere Blätter an den Zweigen von Rhus coriaria analysierte, fand die jüngeren Blätter gerbstoffreicher, und meint, es finde mit zunehmendem Alter der Blätter eine Abnahme von Gerbstoff statt. OSER[8]) studierte den Gerbstoffgehalt der Blätter von Quercus Cerris und pedunculata; er fand Licht- und Schattenblätter ohne wesentliche Differenzen, der größte Gerbstoffgehalt war im Sommer, und gegen den Herbst waren die Blätter ärmer an Gerbsäuren.

---

1) M. BÜSGEN, Chem. Centr., 1894, Bd. I, p. 284. — 2) A. HILL, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 1582 (1881). — 3) A. HILGER u. TRETZEL, Forschungsber., 1894, Bd. I, p. 40. — 4) F. A. JUNKER VON LANDEGG, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. II, p. 326. — 5) PECKOLT, Just bot. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 183. — 6) O. KELLNER, MAKINO u. OGASAWARA, Landw. Versuchst., Bd. XXXIII, p. 373 (1887). — 7) COUNCLER, Zeitschr. Forst- u. Jagdwesen, 1883, p. 218; A. LIDOW, Journ. russ. chem.-phys. Gesellsch., 1888, Bd. I, p. 607; H. MACAGNO, Chem. News, Vol. XLI, p. 63; Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 578 (1880). — 8) OSER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 1875, Bd. LXXII; HANDTKE, Chem. Ackersmann, 1866, p. 53.

	In Prozenten									
	März	April	Mai	—	Juni	Juli	August	Sept.	Okt.	Nov.
Cerris	6,48	5,16	6,19	7,91	7,32	7,36	7,19	8,66	6,35	5,14
pedunculata, Knospenzustand				6,77	6,93	7,50	7,10	7,26	—	—

Castaneablätter enthalten nach STELTZER[1]) 9 Proz. Gerbstoff. Sehr reich an Gerbsäuren sind nach den Analysen von MAIDEN[2]) manche australische Eucalyptusarten in ihren Blättern: corymbosa Sm. 18,38 Proz., obliqua L'Hér. 17,2 Proz., stellulata 16,62 Proz.; auch Acacia vestita Ker. und Rhus rhodanthema F. v. Muell. besitzen sehr gerbstoffreiche Blätter.

Die Lokalisation der Gerbstoffe in den Laubblättern bedarf noch eingehender Untersuchungen. Nach TICHOMIROW[3]) findet sich die Cocagerbsäure in kleinen Vakuolen in den Mesophyllzellen der Cocablätter. Sehr oft wurden die Crassulaceenblätter untersucht, seit BOKORNY und LOEW[4]) die Aufmerksamkeit auf die fein tröpfchenartigen Ausscheidungen in Zellsaft und Plasma von Echeveriamesophyllzellen lenkten, die man durch verdünntes Ammoniak, Koffein etc. erhalten kann („Proteosomen", „Aggregation"). Nach WAGNERS[5]) Angaben scheint es, als ob die gerbstoffreichen Blattzellen der Crassulaceen wenig Stärke produzieren würden. BOKORNY erzielte an den Gerbstoff führenden Zellen von Echeveria starke Eiweißreaktionen. Die Blätter von Vaccinium vitis Idaea L. enthalten in trockenem Zustande 5—8 Proz. einer Gerbsäure $C_{28}H_{29}O_{10}$ [KANGER[6])]; etwas Gallussäure, vielleicht auch Ellagsäure, ist gleichfalls vorhanden. Das Maximum des Gerbsäuregehaltes dieser Blätter fällt, wie das Maximum ihres Arbutin- und Hydrochinongehaltes, in den Spätherbst. CLAASSEN[7]) gab von den Blättern des Vaccinium macrocarpum Kinosäure an. Die trockenen Blätter der Ilex Cassine enthalten 7,39 Proz. Gerbstoff [VENABLE[8])], Psidium Guajava 8,3 Proz. Tannin[9]).

Sonst sei noch kurz hingewiesen auf die Angaben über den glykosidischen Gerbstoff in den Blättern von Cyclopia genistoides und Vogelii („Cape tea") durch CHURCH[10]) und GREENISH[11]); Gerbsäure aus den Blättern von Eriodictyon californicum: HOLZHAUER[12]); Gerbsäure der Blätter von Fraxinus excelsior: $C_{18}H_{16}O_7$: GINTL und REINITZER[13]); Gerbsäure der Blätter von Hydrangea Thunbergii: TAMBA[14]); die Gerbsäure von Pycnanthemum linifolium ist nach MOHR[15]) vielleicht Kaffeegerbsäure.

Gerbstoffe in der Rinde von Holzgewächsen.

Nächst den pathologischen Gallenbildungen sind die Rinden und Borken der Holzgewächse die gerbstoffreichsten Organe der Pflanzen.

1) STELTZER, Americ. journ. pharm., Vol. LII, p. 292 (1880). — 2) MAIDEN, Just. bot. Jahresber., 1888, Bd. I, p. 53; 1890, Bd. II, p. 308. — 3) TICHOMIROW, Just. bot. Jahresber., 1882, Bd. I, p. 415; WARDEN, Pharm. journ. Tr., 1888, p. 185. — 4) BOKORNY, Ber. bot. Ges., Bd. VIII, p. 101, 112 (1890); KLEMM, ibid., Bd X, p. 237 (1892); LOEW u. BOKORNY, Biol. Centr., Bd. XI, p. 1; KLEMM, Flora, 1892, p. 395; LOEW u. BOKORNY, Bot. Ztg., 1887, p. 849; Jahrb. wiss. Bot., Bd. XIX (1888); Flora, Ergänzbd. 1892, p. 117; Botan. Centr., Bd. XL, p. 161 (1889); Ber. bot. Ges., Bd. X, p. 619 (1892). — 5) E. WAGNER, Dissert. Göttingen, 1887. — 6) A. KANGER, Arch. exp. Path., Bd. L, p. 46 (1903). — 7) CLAASSEN, Apothek.-Ztg., Bd. V, p. 335 (1890). — 8) VENABLE, zit. von HALE, Just bot. Jahresber., 1893, Bd. II, p. 460. — 9) CAESAR u. LORENTZ, Just bot. Jahresber., 1897, Bd. II, p. 41. — 10) CHURCH, Pharm. journ. Tr., Vol. XI, p. 693 (1881), 851; Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 850 (1881). — 11) GREENISH, ibid., p. 549, 569. — 12) W. C. HOLZHAUER, Amer. journ. pharm., Vol. LII, p. 404 (1880). — 13) GINTL u. REINITZER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXXVI (II), p. 854 (1882). — 14) K. TAMBA, Arch. Pharm., Bd. CCXXIII, p. 823 (1886); Ber. chem. Ges., Bd. XIX. Ref. p. 105 (1886). — 15) CH. MOHR, Just bot. Jahresber., 1876, Bd. II, p. 778.

Analytische Untersuchungen über Rindengerbstoffe liegen, da es sich um ein bedeutungsvolles praktisch-chemisches Gebiet handelt, in sehr großer Zahl vor; weniger gut sind wir aber über die Verteilung des Gerbstoffgehaltes in der Rinde von verschiedenen Teilen der Bäume, sowie über die Beziehungen des Gerbstoffgehaltes zum Vegetationsgange unterrichtet. OSER[1]) fand bei Querc. Cerris den Gerbstoffgehalt einjähriger Triebe im Frühjahr am kleinsten (3,17 Proz.) und bis zum Herbst zunehmend (3,64 Proz.); frische Triebe enthielten im Juni 3,26 Proz., im Oktober 5,44 Proz. Zu ähnlichen Ergebnissen war schon früher HANDTKE[1]) gekommen. ZEUMER[2]) fand auch bei der Fichte in den Monaten des Wachstums den Gerbstoffgehalt in der Rinde junger Zweige am kleinsten; es ließ sich hier ferner feststellen, daß der Gehalt an leicht- und schwerlöslichen Gerbstoffen nach der Höhe der Baumstelle in der Rinde Schwankungen zeigt.

Auch die Lokalisation der Gerbstoffe in der Rinde bedarf wohl noch genauerer Feststellungen. Es ist das Parenchym: Markstrahlen, Phloëmparenchym, primäres Rindenparenchym, welches die größte Gerbstoffmenge führt, und in einer Reihe von Fällen wurde beobachtet, daß die Borkenschichten eher gerbstoffärmer waren als die inneren Rindenschichten, in anderen Fällen waren Unterschiede kaum bemerkbar. Wie es SMIRNOW[3]) für Weidenarten sicherstellte, mögen die nördlichen Arten häufig tanninärmer sein, als die in wärmeren Klimaten heimischen Arten; doch waren in diesem Falle diese Differenzen nicht bedeutend, ebensowenig wie die Gerbstoffansammlung im Herbste. Bei tropischen Pflanzen dürften sich aber immerhin die höchsten Werte für Rindengerbstoffgehalt ergeben haben. MAIDEN[4]) führt für eine Reihe australischer Eucalyptus- und Acaciaarten für den Gerbstoffgehalt der Rinde Werte von über 30 Proz. an, ebenso auch für Casuarina und Proteaceen. So enthielt die Rinde bei Eucalyptus leucoxylon F. v. M. 41,09 Proz., Acacia decurrens 36,03 Proz., Banksia serrata 23,25 Proz. Gerbstoff; die Rinde von Persea Lingua nach ARATA[5]) 24,63 Proz.; nach Angaben von MAFAT[6]) und EBERMAYER[7]) die Rinde von Aspidosperma Quebracho 16—20 Proz., Rhizophora 22—33 Proz., Chrysophyllum glycyphloeum 30 Proz., Weinmannia glabra 20—24 Proz., Arbutus Unedo 36,4 Proz., Pistacia terebinthus 25 Proz., Ceratonia Siliqua 50 Proz. Gerbstoff. ISHIKAWA[8]) führt einige Zahlen für japanische Rinden an: Myrica rubra 10—15 Proz.; Punica Granatum 20,4 Proz., Quercus dentata: innere Rinde 7,4 Proz., äußere 2,64 Proz. Gerbstoff. TRIMBLE[9]) fand für die Rinde von Castanopsis chrysophylla 18,92 Proz.; Quercus densiflora 16,92 Proz., Ostrya virginica 6,49 Proz. Gerbstoff. Von südeuropäischen Bäumen hat Pinus maritima nach CROUZEL[10]) 20 Proz. Tanningehalt der Rinde; Quercus Prinos 9,07 Proz., Qu. coccifera 9,66 Proz. Gerbstoff [COUNCLER[11])]; Castanearinde 7,31 Proz. [TRIMBLE[12])]; Rubus villosus 14—18,3 Proz. Tannin [HARMS[13])]. Für die indische Alnus nitida gibt

---

1) S. Anm. 8, p. 581. — 2) ZEUMER, Tharander forstl. Jahrb., Bd. XXXVI, p. 141 (1886). — 3) A. SMIRNOW, Just bot. Jahresber., 1880, Bd. II, p. 781. — 4) S. Anm. 2, p. 582. — 5) ARATA, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 2251 (1881). — 6) E. MAFAT, Pharm. journ. Tr., 1892, No. 1156, p. 145. — 7) EBERMAYER, Physiolog. Chemie, p. 434 ff. (1882). — 8) J. ISHIKAWA, Chem. News, Vol. XLII, p. 274 (1880). — 9) H. TRIMBLE, Just bot. Jahresber., 1895, Bd. II, p. 381. — 10) CROUZEL, Pharm. Journ. Tr., 1892, No. 1179, p. 11. — 11) C. COUNCLER, Zeitschr. Forst- u. Jagdwesen, Bd. XVI, p. 543 (1884). — 12) TRIMBLE, Chem. News, Vol. LXVII, p. 7. — 13) H. HARMS, Amer. journ. pharm., 1894, p. 580.

JENTES[1]) 3,07 Proz. Rindengerbstoffgehalt an, für Ceriops Roxburghiana 10,36 Proz., Cassia auriculata in dünnen Zweigrinden 11,29 Proz., Wurzelrinde 0,24 Proz., junge Ausläufer 6,98 Proz., 3 mm starke Stammrinde 10,22 Proz.

Die Rinden unserer einheimischen Holzgewächse haben durchgängig niedrigeren Gerbstoffgehalt. Die Eichenrinden enthalten meist 9,5—11,5 Proz. Gerbstoff [SCHÜTZE[2])], beste Eichenspiegelrinde des Handels 16—20 Proz. [HANAUSEK[3])]. Bei den Weidenrinden übersteigt der Gesamtgerbstoffgehalt nach COUNCLER nicht 4,71 Proz. der lufttrockenen Substanz. Demselben Autor zufolge[4]) enthalten im Mittel die Rinden von Aesculus Hippocastanum 1,87 Proz., Sorbus Aucuparia 7,26 Proz., Picea excelsa 8,35 Proz., Abies pectinata 7,46 Proz., Larix decidua 9,4 Proz. Gerbstoff. CRONQVIST[5]) gibt folgende Zahlen an:

	Wassergehalt der Rinde	Gerbstoff bestimmt: mit $KMnO_4$	mit Hautpulver
Fichtenrinde 20-jähr.	40 Proz.	7 Proz.	9,1 Proz.
„ 40- „	57 „	6,9 „	7,8 „
„ 60- „	47 „	7,5 „	8,6 „
Kiefernrinde 10- „	46 „	7,6 „	8,4 „
„ 20- „	45 „	4,9 „	5,0 „
„ 40- „	36 „	3,6 „	4,5 „
Abies canadensis	35 „	6,9 „	7,7 „
Quercus pedunculata	25 „	11,3 „	11,5 „

Für Weidenrinde werden von einigen Seiten (HANAUSEK, EBERMAYER) Zahlen von 12—13 Proz. Gerbstoff angegeben; für Buchenrinde 3—4 Proz., Birkenrinde ebensoviel, Ulmenrinde 4—5 Proz. Die Alnusrinde kann (auch nach LAMASSYS Angaben[6]) bis 20 Proz. Gerbstoff enthalten.

Das Phlobaphen der Birkenrinde („Betulin") studierte REICHARDT[7]). Auch auf die Mitteilungen über den Rindengerbstoff von Hamamelis virginica [GRÜTTNER[8])], Hamamelitannin $C_{14}H_{14}O_9 + 5\,H_2O$, sei kurz hingewiesen.

Gerbstoffe des Holzes.

Besonders im älteren Holze sind nicht selten große Mengen von Gerbsäuren vorhanden, sowie von den farbigen Oxydationsprodukten derselben, worauf zum Teil die dunkle Tingierung des Kernholzes (z. B. bei Acacia) zurückzuführen ist. Es handelt sich um Imbibition der Zellmembranen mit Gerbstoffen, um Vorkommen von Gerbstoff in den Füllmassen der Zelllumina, aber auch um Ablagerung in Spalten des Gewebes, wie beim kristallinischen Katechin von Acacia Catechu. Ebenso dürften bei der Dunkelfärbung des Eichenholzes (mal nero) Gerbstoffe eine Rolle spielen[9]). Die „Rotholzbildung" bei Tanne und Eiche, welche

1) JENTES, Just bot. Jahresber., 1896, Bd. II, p. 444. — 2) W. SCHÜTZE, Zeitschr. Forst- und Jagdwesen, Bd. X. p. 1 (1879). — 3) HANAUSEK, Zeitschr. allg. österr. Apothek.-Ver., 1879, p. 166. — 4) COUNCLER, Zeitschr. Forst- und Jagdwesen, Bd. XVI, p. 1 (1884). — 5) A. W. CRONQVIST, Just bot. Jahresber., 1884, Bd. II, p. 382. — 6) LAMASSY, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. II, p. 318. — 7) REICHARDT, Pharm. Centralhalle, Bd. XL, No. 39 (1899); HÜNEFELD, Journ. prakt. Chem., Bd. VII, p. 53 (1836); HESS, ibid., Bd. XVI, p. 161 (1839). — 8) F. GRÜTTNER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, Heft 4 (1898). — 9) Vgl. CASORIA u. SAVASTANO, Rendic. Accad. Linc., Vol. V, p. 94 (1889); MER, Bull. soc. bot., Tome XXIV, p. 341 (1887).

MER[1]) studierte, ist in dieser Hinsicht noch nicht genug chemisch bekannt. Besonders die Markstrahlen des Holzes pflegen gerbstoffführend zu sein. Sehr reich an Gerbsäuren ist das „Quebracho colorado"-Holz des Handels (Schinopsis Balansae und Lorentzii), welches nach JEAN[2]) 15,7 Proz. Tannin enthält. Kastanienholz enthält nach TRIMBLE 7,85 Proz. Gerbstoff. Im Mahagoniholze ist nach LATOUR und CAZENEUVE[3]) Katechin vorhanden. Mit den Gerbsäuren des Eichenholzes hat sich neben BÖTTINGER[4]) noch METZGER[5]) näher befaßt. Splint und Kernholz führen hier denselben Gerbstoff $C_{15}H_{16}O_{11}$, der vom Rindengerbstoff verschieden ist, und ein Phlobaphen der Zusammensetzung $C_{33}H_{34}O_{13}$ liefert. Freie Gallussäure ist in Splint und Kernholz stets vorhanden.

Gerbstoffe von Rhizomen.

Abgesehen von einer Anzahl aus praktischen Interessen angestellten Analysen, ist an Tatsachen von wissenschaftlichem Werte erst sehr wenig auf diesem Gebiete bekannt. Die wenigen Untersuchungen über die Herkunft und die Ansammlung der gerbstoffartigen Substanzen in unterirdischen Stämmen sind weiter unten angeführt.

Sehr reich an Gerbsäuren sind die Rhizome von Polygonaceen. Die Wurzel des mexikanischen Rumex hymenosepalus Torr. enthält nach WITTMACK, KLINGER und BUJARD[6]) 26—33,6 Proz. der Trockensubstanz an Gerbstoff; Polygonum Bistorta 15 Proz. [KREBS[7])], daneben auch Gallussäure; Polyg. amphibium nach AUGHEY[8]) 21,75 Proz. Gerbstoff. Die Rhabarberwurzel enthält nur etwa 2 Proz. Gerbstoff. Das Rhizom und die Wurzeln der Krameria triandra (Leguminosae) führen 8,4 Proz., Kr. argentea 7,2 Proz. Gerbstoff nach DUNWODY[9]); WITTSTEIN[10]) gibt von der abgeschälten Wurzelrinde 20 Proz. Gerbsäure an. Das „Ratanhin", welches seiner Zusammensetzung nach als Methyltyrosin aufzufassen ist, kommt nach FLÜCKIGER und KREITMAIR[11]) in der echten Krameriawurzel nicht vor. Methyltyrosin, damit identisch das Andirin, Geoffroyin, Angelin kennt man nur von der Rinde einiger Andiraarten [inermis und spectabilis[12])].

Die Nymphaeaceenrhizome (Nuphar, Nymphaea) sind nach GRÜNING[13]) und FRIDOLIN[14]) sehr gerbstoffreich (8—10 Proz.); es ist eine Nuphargerbsäure $C_{56}H_{56}O_{37}$ beschrieben, eine Nymphaeagerbsäure und deren Phlobaphene. Als Spaltungsprodukte dieser Substanzen wurden Ellagsäure und Gallussäure erhalten. Aus dem Rhizom von Potentilla Tormentilla wurde eine Tormentillgerbsäure $C_{26}H_{22}O_{11}$ beschrieben[15]).

1) E. MER, Compt. rend., Tome CIV, p. 376 (1887). — 2) F. JEAN, Bull. soc. bot., Tome XXVIII, p. 6 (1877). — 3) LATOUR u. CAZENEUVE, Arch. Pharm., Bd. CCVIII, p. 558 (1875). — 4) C. BÖTTINGER, Lieb. Ann., Bd. CCXXXVIII, p. 366. — 5) P. METZGER, Dissert., München 1896. — 6) WITTMACK, Verhandl. botan. Vereins Brandenburg, Bd. XXVIII, p. VIII (1887); A. KLINGER u. BUJARD, Zeitschr. angewandte Chem., 1891, p. 513. — 7) KREBS, Amer. journ. pharm., 1891, p. 476. — 8) AUGHEY, Just bot. Jahresber., 1876, Bd. II, p. 778. — 9) DUNWODY, Amer. journ. pharm., Vol. LXII, p. 166, (1890). — 10) WITTSTEIN, Vierteljahrschr. prakt. Pharm., Bd. III, p. 348, 485 (1854). — 11) FLÜCKIGER, Pharmakognosie, 3. Aufl., p. 390; KREITMAIR, Lieb. Ann., Bd. CLXXVI, p. 64 (1875). — 12) Vgl. HILLER, Just bot. Jahresber., 1894, Bd. II, p. 409; GINTL, Jahresber. Chem., 1869, p. 99, 1870, p. 237. — 13) W. GRÜNING, Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I. p. 77. — 14) A. FRIDOLIN, ibid., 1884, Bd. I. p. 140; Ber. chem. Ges., Bd. XVII, Ref. p. 487 (1884). — 15) Vgl. hierüber HUSEMANN u. HILGER, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., p. 1004.

Die Wurzel der Statice caroliniana enthält nach REED[1]) über 17 Proz. Gerbstoff, die Wurzel der Saxifraga ligulata (Himalaya) nach HOOPER[2]) 14,28 Proz. Gerbsäure. Im unteren Teil des Stammes der Serenoa serrulata (Palme) fand TRIMBLE[3]) 5,48 Proz., in der Wurzel bis 7,58 Proz. eines der Eichenrindengerbsäure ähnlichen Gerbstoffes. Das Rhizom von Aspidium athamanticum enthält nach ALTAN[4]) 2,75 Proz. Tannin.

Gerbstoffe in Früchten.

Auch hier liegen nur analytische Daten ohne Berücksichtigung physiologischer Probleme vor. Viele Früchte sind ihres hohen Gerbstoffgehaltes wegen gesuchte Handelsartikel. So zeichnen sich die Hülsen einer Reihe von Leguminosen durch sehr hohen Gerbstoffgehalt aus. MAFAT[5]) fand bei einer Reihe indischer und afrikanischer Acaciaarten 25—32 Proz. Gerbstoffgehalt der Hülsen. Die „Bablah" des Handels, bestehend aus den Hülsen der Ac. arabica, untersuchte WILBUSZEWITCZ[6]) hinsichtlich ihrer Gerbsäuren näher. Caesalpinia coriaria W. („Dividivi"-Hülsen) enthält 30—45 Proz., Caesalp. brevifolia Benth. („Algarobilla") sogar 68 Proz. Gerbsäuren. ZÖLFFEL[7]) hat die Gerbsäuren der Algarobilla genauer bearbeitet. Sehr gerbstoffreich sind sodann die Früchte von Terminalia (Combretaceen), die Myrobalanen des Handels, welche 18—52 Proz. Gerbstoff führen[8]). Die Fruchtschale von Punica Granatum enthält nach TRIMBLE[9]) über 28 Proz. Gerbsäuren, angeblich glykosidischer Natur. Auch die Cupula der südeuropäischen Eichen ist gerbstoffreich, bei Querc. Aegilops („Valonia") 36,6 Proz. Gerbstoff [JAHN[10])].

Einige Fruchtgerbsäuren sind spezieller chemisch untersucht worden, so die Gerbsäure der Hopfenfruchtstände [ETTI, HAYDUCK[11])]: Hopfengerbsäure $C_{25}H_{24}O_{13}$, Hopfenphlobaphen $C_{50}H_{46}O_{25}$. Ferner die Paullinitannsäure aus dem Fruchtfleische der Paullinia sorbilis („Guarana"): GREENE[12]); die in Gewürznelken zu 10—13 Proz. enthaltene Gerbsäure ist nach PEABODY[13]) Gallusgerbsäure. Das Tannin der Castaneopsisarten untersuchte TRIMBLE[14]).

ISHIKAWA[15]) fand in den Früchten von Alnus firma 25—27 Proz., in den Betelnüssen (Areca Catechu) 18 Proz. Gerbstoff.

Auch in vielen Samenschalen sind Gerbsäuren und Phlobaphene enthalten, im Samennährgewebe aber pflegen sie zu fehlen. Welcher Natur die gelbbraunen, rotbraunen bis dunkelbraunen Pigmente der Samenschalen sind, ist noch gänzlich unbekannt. Mikroskopische Untersuchungen über diese Farbstoffe lieferte CLAUDEL[16]).

Über die Tanninbestimmung in Fruchtsäften sind die Angaben von HOTTER[17]) zu vergleichen.

1) REED, Americ. Journ. Pharm., Vol. LI p. 442 (1879). — 2) D. HOOPER, Chem. Centr., 1888, Bd. II, p. 1368. — 3) H. TRIMBLE, Just bot. Jahresber., 1896, Bd. II, p. 453. — 4) A. ALTAN, Journ. pharm. chim. (6), Tome XVIII, p. 497 (1903). — 5) S. Anm. 6, p. 583. — 6) WILBUSZEWITCZ, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. I, p. 224; Bd. II, p. 343. — 7) G. ZÖLFFEL, Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 123 (1891). — 8) Vgl. COUNCLER, Zeitschr. Forst- und Jagdwesen, Bd. XVI, p. 543 (1884). — 9) TRIMBLE, Americ. journ. pharm., Vol. LXIX, No. 12 (1897). — 10) H. JAHN, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 2107 (1875). — 11) ETTI, Lieb. Ann., Bd. CLXXX, p. 223 (1876); HAYDUCK, Chem. Centr., 1894, Bd. I, p. 936. — 12) GREENE, Amer. journ. pharm., Vol. XLIX, p. 388 (1877). — 13) PEABODY, ibid., 1895, p. 300. — 14) TRIMBLE, ibid., Vol. LXIX, No. 8 (1897). — 15) S. Anm. 8, p. 583. — 16) L. CLAUDEL, Compt. rend., Tome CIX, p. 238 (1889). — 17) E. HOTTER, Chemik.-Ztg., Bd. XVIII, p. 1305 (1894).

Gerbstoffe in Gallen.

Für zahlreiche Gallenbildungen ist der hohe Gehalt an Gerbstoffen eine der interessantesten und wichtigsten Eigentümlichkeiten. Wahrscheinlich steht die reichliche Gerbstoffbildung hier mit eigentümlichen Umwandlungen des zugeführten Zuckers in Beziehung, doch weiß man über die chemischen Vorgänge, die hierbei mitspielen, noch gar nichts, und ein experimentelles Studium dieser Verhältnisse wäre höchst erwünscht, zumal sich verschiedene vorhandene Methoden hier leicht anwenden ließen. Die Lokalisation der Gerbsäuren in den Gallen ist in den Parenchymzellen der Rinde, die sehr intensive Gerbstoffreaktionen zu geben pflegen. Einzelangaben über die Verteilung der Gerbsäuren in den Gallen, sowie über das reaktionelle Verhalten derselben finden sich in den sorgfältigen Untersuchungen von KÜSTENMACHER [1]). Soweit bekannt, sind die vorkommenden Gerbsäuren keine anderen, als jene der Rinden, Früchte etc. Auch HARTWICHS [2]), die Phloroglucin-HCl-Reaktion zeigenden „Ligninkörper“ sind nur Gerbstoffmassen, ebenso wie seine Gerbstoffkugeln.

Die Anhäufung der Gerbstoffe kann bei den chinesischen Gallen von Rhus semialata Murr. nach ISHIKAWA [3]) bis 77 Proz. der Trockensubstanz erreichen. COUNCLER [4]) fand in deutschen Eichengallen 18,16 Proz. leicht löslichen und 13,96 Proz. schwer löslichen, somit 32,12 Proz. Gesamtgerbstoff; Bassorahgallen von Smyrna hatten 15,01 Proz. leicht löslichen und 6,77 schwer löslichen, somit 21,78 Proz. Gesamtgerbstoff. F. KOCH [5]) fand für Gallen von Querc. pubescens und sessilis im unreifen Zustande 3,07 Proz. Zucker, 2,41 Proz. Gerbstoff, 85 Proz. Wasser; für reife Gallen 15,7 Proz. Zucker, 4,50 Proz. Gerbstoff, 70 Proz. Wasser. Nach den Zusammenstellungen bei WIESNER [6]) enthalten die im Handel befindlichen Gallensorten in der Trockensubstanz an Gerbstoff in Prozenten:

Aleppogallen (Querc. infectoria)	58,52 Proz.
Bassorahgallen (Qu. tinctoria?),	innere Schichten 30,0 Proz.; äußere Schichten 20 Proz.
Moreagallen (Qu. Cerris)	30 Proz.
Istrianer Gallen (Qu. Ilex)	41 Proz.
Deutsche Eichengallen	7—17 Proz.
Knoppern	23—25 Proz.
Pistacia-Gallen	60 Proz.
Chinesische Gallen (Rhus semialata)	57,5 Proz.

In den Gallen von Weidenblättern fand JOHANSON [7]) Gallussäure.

Die physiologische Bedeutung der Gerbsäuren.

Seit den Arbeiten von WAHLENBERG [8]), welcher gute Angaben über die Verteilung der Gerbstoffe in den Pflanzen lieferte (1806), und von DAVY [9]), welcher analytische Bestimmungen von Gerbstoff in größerer

1) M. KÜSTENMACHER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXVI, p. 82 (1894). — 2) C. HARTWICH, Ber. bot. Ges., Bd. III, p. 146 (1885). — 3) S. Anm. 8, p. 583. — 4) S. Anm. 8, p. 586. — 5) F. KOCH, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIII, p. 48 (1895). — 6) WIESNER, Rohstoffe, 2. Aufl., Bd. I. — 7) E. JOHANSON, Arch. Pharm., Bd. CCXIII, p. 103 (1878). — 8) G. WAHLENBERG, De sedibus mater. immediatar. in plantis tractatio Upsala, 1806—1807, p. 54. — 9) H. DAVY, Elemente der Agrikulturchem., 1814, p. 902. Auf diesen Arbeiten fußen auch die Angaben in den Werken von TREVIRANUS (Physiologie, Bd. II, p. 72); MEYEN (Pflanzenphysiol., Bd. II, p. 302); DECANDOLLE-RÖPER (Physiologie, Bd. I, p. 340).

Zahl vornahm, haben sich sehr zahlreiche Forscher um die Probleme der Gerbstoffphysiologie bemüht, ohne daß bisher Resultate größerer Bedeutung erzielbar gewesen wären. Einzelne mikroskopisch oder chemisch feststellbare Tatsachen wurden in vielen Fällen Anlaß zu unhaltbaren Verallgemeinerungen und Theorien, wie schon SCHLEIDEN[1]) durch die Imbibition der Zellwände mit Gerbstoff irregeführt, die Gerbstoffbildung als einen „eigentümlichen Verwesungsprozeß des Zellstoffes" ansah, und andererseits auch die STRECKERsche Entdeckung, daß aus manchen Gerbsäuren Zucker abspaltbar ist, zu irrigen Auffassungen über die physiologische Rolle der Gerbsäuren Anlaß gegeben hatte, die sich in den Vorstellungen TH. HARTIGS[2]) über das Gerbmehl als „organisierten Reservestoff", WIGANDS[3]), der sie als „ein Glied in der Reihe der Kohlenhydrate" betrachtete, und anderer Forscher äußerten. ROCHLEDER[4]) dachte sogar an einen Zusammenhang mit fetten Säuren.

Einen Wendepunkt brachten die ausgezeichneten Studien von J. SACHS[5]) zur Keimungsphysiologie, woselbst betont wurde, daß die Gerbstoffe auch in anfänglich ganz gerbstoffreien Samen bei der Keimung auftreten, sich vermehren und liegen bleiben. SACHS zögerte nicht, die Gerbstoffe für diese Fälle als „Nebenprodukte des Stoffwechsels" anzusprechen. Während die Studien von SANIO[6]) in anatomischer Hinsicht reiche Details über Gerbstoffvorkommen brachten, erwiesen sie sich physiologisch nicht fruchtbar. Von viel größerem Interesse sind die experimentellen Arbeiten von SCHROEDER[7]) und DULK[8]) über die Gerbstoffe der Birke und Buche. Auf Grund seiner analytischen Ermittlungen über Gerbstoffquantität in den verschiedenen Teilen des Baumes und zu verschiedenen Jahreszeiten sah SCHROEDER die Gerbstoffe nicht für Reservematerialien, sondern für Produkte der im Pflanzenkörper vor sich gehenden Oxydationsprozesse an; doch wollte er sie nicht als Auswurfstoffe betrachtet wissen, da sie gerade in noch lebhaft funktionierenden Geweben auftreten. Kritische mikrochemische Studien lieferte in späterer Zeit GARDINER[9]) über Gerbstoffvorkommen; sie fassen den damaligen Stand der Frage treffend dahin zusammen, daß die Gerbstoffe als „Endprodukte des Stoffwechsels" angesehen werden und die Angaben über Weiterverarbeitung der Gerbsäuren als kontrovers hinzustellen seien.

In eine neue Etappe trat die Gerbstoffphysiologie in den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts mit den Arbeiten von G. KRAUS, WESTERMAIER, MÖLLER und BÜSGEN[10]), welche sich mit der Gerbstoffbildung in

1) SCHLEIDEN, Grundzüge, p. 141. — 2) TH. HARTIG, Entwicklungsgesch. d. Pflanzenkeims, 1858, p. 102; Bot. Ztg., 1865, p. 237, Gerbstoff d. Eiche (1869), p. 15. — 3) WIGAND, Bot. Ztg., 1862, p. 122. Aber auch noch R. HARTIG, Anatom. u. Physiol. der Holzgewächse (1891), p. 51. — 4) ROCHLEDER, Phytochemie (1854), p. 324. — 5) J. SACHS, Keimung der Schminkbohne, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 1859. Ölhaltige Samen, Bot. Ztg., 1859, p. 177; Dattel: Bot. Ztg., 1862, p. 241; Experimentalphysiol. (1865), p. 360. — 6) SANIO, Bot. Ztg., 1863, p. 18. Auch TRÉCUL, Compt. rend., Tome LX, p. 225 (1865). — 7) J. SCHROEDER, Landw. Versuchstat., Bd. XIV, p. 146 (1871). — 8) L. DULK, ibid., Bd. XVIII, p. 192 (1875). Vgl. auch OSER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXII (I), p. 171 (1875). — 9) W. GARDINER, Proc. Cambridge Phil. Soc., Vol. IV; VI, p. 387 (1883). Fernere Lit. aus dieser Zeit: KUTSCHER, Flora (1883), Bd. LXVI, p. 33; RULF, Zeitschr. Naturwiss. Halle, Bd. LVII, p. 40 (1884); WILKE, Sitz.-Ber. Naturforsch. Ges. Halle, 1883, p. 12; früher SCHELL, Just bot. Jahresber., 1875, p. 872; PETZOLD, ibid., 1876, Bd. I, p. 367. — 10) G. KRAUS, Sitz.-Ber. Naturforsch. Ges. Halle, 5. Nov. 1884; ibid., 5. Aug., 1882; M. WESTERMAIER, Sitz.-Ber. Berl. Akad., 1885 (II), Bd. XLIX, p. 1115; 1887, p. 127. (Auch HENRY, Annal. sc. agron. Franc., 1887, Tome II,

den Laubblättern, dem Einflusse von Licht und Kohlehydraten auf die Formierung der Gerbsäuren in den Mesophyllzellen befaßten und eine Reihe bemerkenswerter neuer Tatsachen dem bereits Bekannten hinzufügten. 1884 fanden KRAUS wie WESTERMAIER, daß gesteigerte Beleuchtung der Blätter deren Gerbstoffreichtum vermehrt und panachierte oder etiolierte Blätter weniger Gerbsäuren enthalten als grüne Blätter. WESTERMAIER ging so weit, zu behaupten, daß die Gerbstoffe Produkte der Chloroplasten seien; er sah die von dem Palissadenparenchym gegen die Leitscheiden führenden Zellstränge als „Gerbstoffbrücken" an und vermutete eine Wanderung der Gerbstoffe durch die Leitbündel in den Stamm. Die Gerbstoffe stehen nach WESTERMAIER auch in Beziehung zur Eiweißbildung in den Blättern; sie sind nicht als Exkrete aufzufassen, sondern beteiligen sich aktiv am Stoffwechsel. An geringelten Zweigen fand WESTERMAIER die Blätter Ende September gerbstoffreicher als die Blätter normaler Zweige. MÖLLER deutete seine experimentellen Erfahrungen dahin, daß Beziehungen zwischen Vorkommen von Gerbstoffen und Gehalt an Kohlenhydraten anzunehmen seien; er stellte die Hypothese auf, daß die Gerbsäuren für die Wanderung der Kohlenhydrate von besonderer Bedeutung wären, indem letztere als Gerbstoffglykoside wanderten. Viel freier von einseitig bevorzugten Deutungen sind die späteren Untersuchungen von G. KRAUS, bei denen aber leider die angewendete Gerbstoffbestimmungsmethode (Titrierung mit $KMnO_4$ nach LOEWENTHAL-SCHROEDER, unter Hinweglassung der zweiten Titrierung nach Behandlung mit Hautpulver!) die Sicherheit der erzielten Resultate beeinträchtigt[1]). Doch geht immerhin aus den Erfahrungen von KRAUS hervor, daß auch isolierte Blätter im Lichte ihren Gerbstoffgehalt vermehren, was bei verdunkelten Blättern nicht der Fall ist; daß ferner bei Unterbrechung der Kohlensäureassimilation auch die Gerbstoffproduktion Einbuße erleidet: so daß also Bildung von Zucker und Gerbstoffen in der Pflanze irgendwie zusammenhängt. Auf Translokation der Gerbstoffe darf man daraus schließen, daß im Dunkeln der Gerbstoffgehalt der Blätter herabgeht und daß sich die Gerbstoffe der Blätter in geringelten Zweigen anhäufen. In Rhizomen kann nach KRAUS der Gerbstoff autochthon neugebildet oder translociert sein. Eine Änderung des Gerbstoffgehaltes bei mehrjährigen Zweigen und Blättern während des Winters beobachtete KRAUS nicht; im Sommer erfolgte hier eine Vermehrung. In austreibenden Knospen tritt im Frühling Vermehrung des Gerbstoffgehaltes ein. In abfallenden Blättern ist nicht weniger Gerbstoff vorhanden als auf der Höhe der Vegetation. Mit zunehmendem Alter der Rinden nimmt der Gerbstoff darin prozentisch ab, weil die anderen Bestandteile darin rascher an Menge zunehmen. Auffällig ist der hohe Gerbstoffgehalt des Kernholzes gegenüber dem Splint. KRAUS gibt folgende Zahlen für den Gerbstoffgehalt in Prozenten der Trockensubstanz:

	Rinde	Äußer. Splint.	Inn. Splint.	Äuß. Kernholz	Inn. Kernholz
Gleditschia triacanthos	0,6 %	0,36 %	0,40 %	4,80 %	4,00 %
Morus alba	1,0 %	0,64 %		3,84 %	2,78 %

p. 192.) H. MÖLLER, Ber. bot. Ges., Bd. VI, p. LXVI (1888); E. SCHULZ, Flora 1888, No. 14; GR. KRAUS, Grundlin. zu einer Physiol. d. Gerbstoffes, 1889; M. BÜSGEN, Beobacht. üb. das Verhalt. d. Gerbstoffes, Jena 1889; DANIEL, Rev. gén. Bot., Tome II, p. 391 (1890). Von neueren Arbeiten (Rolle des Gerbstoffes bei der Keimung) sind noch zu erwähnen: HÄMMERLE, Ber. bot. Ges., Bd. XIX, p. 538 (1901); GORIS, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 902 (1903).

1) Vgl. die Kritik von F. REINITZER, Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 187 (1889).

Bei gerbstoffreichen Samen nimmt der Gerbstoffgehalt in der Keimung zu. BÜSGEN, welcher sich der Injektion der Objekte mit Kaliumbichromatlösung zum Gerbstoffnachweise bediente, bestätigte die Hauptpunkte der KRAUSschen Untersuchungen durchaus, und ergänzte dieselben durch den Nachweis, daß Sonnenblätter 3—4 mal soviel Gerbstoff enthalten wie Schattenblätter; daß man ferner auch in abgetrennten verdunkelten Laubblättern durch künstliche Zuckerzufuhr die Bildung von Gerbstoffen steigern kann. Doch fehlt es im übrigen nicht an Differenzen zwischen den Ergebnissen der genannten Forscher, die zum größten Teil auf Unsicherheit der angewendeten Methodik beruhen. BÜSGEN hob mit Recht hervor, wie gewagt es sei, aus dem Verschwinden der Gerbstoffe mancher Gewebe, z. B. aus jungen Korkzellen, den Schluß zu ziehen, die Gerbstoffe könnten „Baustoffe“ sein und dem Verbrauche bei bestimmten Funktionen unterliegen; gleichzeitig zu beobachtende anderweitige stoffliche Veränderungen dürfen nicht ohne weiteres in kausalen Zusammenhang mit einer Umwandlung der „Gerbstoffe“ gesetzt werden. Lehrreich in dieser Richtung ist das Verschwinden der Gerbstoffe beim Reifen mancher Früchte, z. B. Weinbeeren, und es hat GERBER [1]) für Diospyros kaki, wo der Gerbstoff während der Fruchtreife völlig verschwindet, die Zuckermenge aber keine Vermehrung erfährt, es wahrscheinlich gemacht, daß die Gerbstoffe durch vollkommene Oxydation verschwinden, und nicht in Zucker übergehen. Für eine den Gerbstoffen nahestehende Substanz, die Homogentisinsäure, welche aus Tyrosin hervorgeht, gilt nach den im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen dasselbe; sie wird im Stoffwechsel vollständig abgebaut.

Wenn eine Reihe von Autoren, wie REINITZER, WAAGE, BRAEMER [2]), angesichts der überaus heterogenen Natur der als „Gerbstoffe“ analytisch bestimmten Substanzen zur besonderen Vorsicht bei Aufstellung physiologischer Beziehungen mahnen, so kann man nur beistimmen, wenn auch einzelne dieser Autoren in ihrer Kritik der früheren Arbeiten etwas zu weit gehen. Die Versuche, chemische und physiologische Einteilungen der Gerbstoffe zu schaffen, kann man bisher nicht als geglückt ansehen; dies gilt sowohl von NICKELS [3]) Vorschlag, den Gerbstoffbegriff durch den Begriff „oxyaromatische Verbindungen“ zu ersetzen und „Gerbstoffe symmetrischer Herkunft“ (= Phloroglucinderivate) und „nicht symmetrischer Herkunft“ zu unterscheiden; als auch von der Unterscheidung „physiologischer“ und „pathologischer“ Gerbstoffe [WAGNER [4])], welche der nötigen tatsächlichen Grundlagen entbehrt. Selbst HANSEN [5]), welcher plastische, aplastische und pathologische Gerbstoffe unterschied, kann kaum die nötigen sicheren Argumente für diese hypothetische Einteilung liefern, und ein anderes Urteil läßt sich wohl auch nicht abgeben bezüglich der Einteilung der Gerbstoffe in „ruhende“ und „Wandergerbstoffe“ durch KRAUS. Man kann derzeit nur vermuten, daß manche „Gerbstoffe“ in den Laubblättern entstehen und an die Achsenteile in irgend einer Form abgegeben werden, andere Gerbstoffe aber weniger mobil

1) C. GERBER, Compt. rend., Tome CXXIV, p. 1106 (1897). — 2) F. REINITZER, Lotos 1891, p. 57; TH. WAAGE, Pharm. Centralhalle, Bd. XII, p. 247 (1891); L. BRAEMER, Bot. Centr., Bd. XLVII, p. 274 (1891). Eine gute Übersicht der Gerbstoffliteratur bei G. MIELKE, Stellung der Gerbsäuren im Stoffwechsel der Pflanzen, Hamburg 1893, Bot. Centr., Bd. LIX, p. 280 (1894). — 3) E. NICKEL, Bot. Centr., Bd. XLV, p. 394 (1891). — 4) WAGNER, Journ. prakt. Chem., Bd. XCIX, p. 294 (1866). — 5) A. HANSEN, Pflanzenphysiologie 1890, p. 119.

sind; daß ferner unter den Gerbstoffen aromatische Verbindungen subsumiert werden, welche unter Umständen oder regelmäßig weiter oxydiert werden unter Spaltung des Benzolringes, andere aber im Gegensatze hierzu chemische Veränderungen, Oxydationen nur in untergeordnetem Maße erleiden. Da die nötigen chemischen Unterscheidungsmerkmale noch fehlen, läßt sich auch eine physiologische Einteilung der Gerbstoffe zur Zeit noch nicht geben; dabei sei eingeräumt, daß die obengenannten Gruppenscheidungen voraussichtlich manches später als zutreffend zu erkennende Moment enthalten dürften.

Von Interesse sind endlich Beobachtungen, die vielleicht zeigen, daß man die gerbstoffartigen Verbindungen in gewissem Grade auch aus dem Stoffwechsel eliminieren kann, ohne daß die Lebenstätigkeit eine schwere pathologische Einbuße erfährt. So hat PFEFFER[1]) gezeigt, daß man in Trianeawurzelhaaren den Gerbstoff mit Methylenblau vollständig ausfällen kann, ohne daß die Zelle geschädigt wird; die Gerbstoffe werden scheinbar auch nicht regulatorisch wiedergebildet. ASCHOFF[2]) gibt an, daß Phaseolus, in chlorfreier Nährlösung gezogen, keinen Gerbstoff ausbildet. Dies könnte die Basis zu weiteren experimentellen Forschungen abgeben.

In ökologischer Hinsicht wurden den Gerbstoffen mannigfache Funktionen zugeschrieben. PFEFFER[3]) hob hervor, daß die Gerbsäuren durch glykosidische Bindung des Zuckers bestimmte Aufgaben im Stoffwechsel erfüllen könnten, ein Gedanke, welcher später von MÖLLER wohl allzu einseitig theoretisch verwertet worden ist. Die Gerbsäuren können sich aber auch mit vielen anderen Substanzen, Alkaloiden, Alkoholen Salze und Ester bildend vereinigen und hierdurch Bedeutung erlangen; auch zu Oxydationsprozessen, Sauerstoffübertragung könnten sie vielleicht dienen.

Die Anhäufung der Gerbstoffe in den peripheren lebenden und toten Geweben wurde auf eine Bedeutung als Schutzstoffe, Antiseptika, welche die Verwesung der Zellmembranen verzögern sollen, bezogen, ferner als Schutzmittel gegen Tierfraß [STAHL[4])]; von WARMING[5]) wurde den Gerbstoffen eine Bedeutung für die Verringerung des Austrocknens von Pflanzenteilen zugeschrieben, was weniger plausibel erscheint. Als Schutz gegen Tierfraß läßt sich endlich das Vorkommen gerbstoffartiger Stoffe im Schleim deuten, welcher die jüngsten Teile von Wasserpflanzen zu überziehen pflegt. Nach SCHILLING[6]) wird dieser Schleim von Haaren oder Drüschen produziert, die später zugrunde gehen. In den Haarzellen finden sich häufig Stoffe, die die Reaktionen von Phloroglucinderivaten geben: „Myriophyllin" RACIBORSKIS, PRÖSCHER[7]).

Schließlich sei noch auf die Untersuchungen von J. AF KLERCKER[8]) hingewiesen, welcher durch mikroskopische Studien feststellte, daß Gerbstoffe einerseits im Zellsafte gelöst vorkommen, andererseits ölartige Tropfen bilden. Letztere entstehen im Plasma durch Verschmelzung kleiner gerbstoffführender Safträume; das Plasma selbst ist nach KLERCKER immer gerbstofffrei. Die Gerbstoffvakuolen entstehen schon im Meristemgewebe, ihr Inhalt ist als Exkret aufzufassen.

---

1) PFEFFER, Untersuch. bot. Inst. Tübingen, Bd. II, p. 197 (1886). — 2) ASCHOFF, Landw. Jahrbüch., Bd. XIX, p. 127 (1890). — 3) PFEFFER, l. c., p. 311 (1886). — 4) E. STAHL, Pflanzen u. Schnecken, Jena 1888. — 5) WARMING, Bot. Centr., Bd. XVI, p. 350 (1883). — 6) A. J. SCHILLING, Flora 1894, p. 280. — 7) RACIBORSKI, Ber. bot. Ges., Bd. XI, p. 348 (1893); FR. PRÖSCHER, ibid., Bd. XIII, p. 345 (1895). — 8) J. AF KLERKER, Bihang till K. Svenska Vet. Ak. Handl., Bd. XIII (III), (1888): Über Gerbstoffvakuolen.

Vorkommen von Gerbstoffen in Sekretbehältern.

Wenn auch das Vorkommen von Gerbstoffen in Sekretbehältern durchaus nicht zu den Seltenheiten gehört, so tritt es doch an Bedeutung weit hinter die anderen bereits geschilderten Gerbstoffvorkommnisse zurück, und sei im Anschlusse an die letzteren noch kurz berührt. Schöne Gerbstoffidioblasten sind z. B. bekannt vom Stamm- und Blattstielparenchym vieler Farne, von Aroideen im Rhizom (Acorus), und Blättern, von Musa, Sambucus, auch von Saxifraga und Sedum [ENGLER[1])], Parnassia [ROSENBERG[2])], der Euphorbiaceengruppe der Phyllantheen [ROTHDAUSCHER[3])] u. a.

Hierher zählen ferner die rotgefärbten Sekrete in den „Anthocyanbehältern" der Leguminosen und die von ZOPF[4]) näher beschriebenen Gerbstoff- und Anthocyanbehälter der Fumariaceen. Letztere sind mit konzentrierter Gerbstofflösung erfüllt, begleitet von gelbem oder rotem Farbstoff. Das „rote" Anthocyan ist vorwiegend in den grünen Teilen der Pflanze vorhanden. Doch enthalten die Parietariawurzel, und etiolierte Bohnenkeimlinge ebenfalls rotgefärbtes Sekret. Nach ZOPF führen starke Säuren das „gelbe Anthocyan" in rotes über. Auch die kinoartigen Sekrete von Eucalyptus, Ceratopetalum apetalum [DIETERICH[5])], dann von Pterocarpus und Butea zählen hierher. Die Sekretbehälter von Pterocarpus hat HÖHNEL[6]) näher beschrieben. Die Inhaltsstoffe dieser Sekretbehälter wurden schon oben erwähnt. Mit den Gerbstoffzellen von Phaseolus hat sich auch RUSSELL[7]) näher befaßt. Weitere Vorkommnisse betreffen Polygonumarten [SCHMIDT[8])], Phalarisarten [PASQUALE[9])] und Cyperus [v. HÖHNEL[10])].

In die Reihe der gerbstoffartigen Substanzen zählt endlich die in der Epidermis zahlreicher Pflanzen vorkommende, sich mit Jod bläuende Substanz, die man früher fälschlich als „lösliche Stärke" beschrieben hatte. SANIO[11]) entdeckte sie in Gagea lutea, v. SCHENK[12]) bei Ornithogalum. Schon NÄGELI[13]) hob hervor, daß dieser Stoff mit Kohlenhydraten nichts zu tun hätte, und KRAUS[14]) zeigte, daß die Substanz eine braungrüne Eisenreaktion liefert und auch in ihrem physiologischen Verhalten mit Gerbstoffen übereinstimmt. DUFOUR[15]) fand die jodbläuende Substanz noch in der Epidermis von Saponaria officinalis, Gypsophila perfoliata L., Hordeum; GUÉRIN[16]) in der Epidermis der Blattoberseite von Cola acuminata und Ballayi. Die chemische Natur der Substanz ist

---

1) ENGLER, Bot. Ztg., 1871. — **2**) O. ROSENBERG, Bot. Notis., 1893, p. 247. — **3**) H. ROTHDAUSCHER, Bot. Centr., Bd. LXVIII, p. 65 (1896). — **4**) W. ZOPF, Anthocyanbehälter der Fumariaceen, Biblioth. bot., 1886. Ferner LÉGER, Compt. rend., Tome CXI, p. 843 (1890); Just bot. Jahresber., 1891, Bd. I, p. 565; HEINRICHER, Ber. bot. Ges., Bd. V, p. 233 (1887). — **5**) DIETERICH, Analyse d. Harze (1900), p. 156. — **6**) F. v. HÖHNEL, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXXIX, p. 7 (1884). — **7**) W. RUSSELL, Rev. gén. Bot., Tome II, p. 341 (1890) Auch BACCARINI, Malpighia, Tome IV, p. 431 (1890); Tome VI, p. 255 (1892); VUILLEMIN, Bull. soc. bot., Tome XXXVIII, p. 193 (1891). — **8**) E. SCHMIDT, Just bot. Jahresber., 1879, Bd. I, p. 27. — **9**) PASQUALE, Just bot. Jahresb., 1880, Bd. I, p. 45. — **10**) v. HÖHNEL, l. c. — **11**) SANIO, Botan. Ztg., 1857, p. 420. — **12**) v. SCHENK, Bot. Ztg., 1857, p. 497; TRÉCUL, Bull. soc. bot., 1858, p. 711. — **13**) C. NÄGELI, Beitr. wissensch. Bot., Bd. II, p. 187. — **14**) G. KRAUS, Abhandl. naturforsch. Ges. Halle, Bd. XVI, p. 372 (1885). — **15**) L. DUFOUR, Compt. rend., 68. sess. Soc. Helvet. sc. nat., 1885, p. 67; Bull. soc. vaud., Tome XXI, No. 93 (1886); Bot. Ztg., 1886, p. 869; Arch. scienc. phys. et nat. Génève (3), Tome XIV, p. 279; Tome XV, p. 437 (1886). — **16**) P. GUÉRIN, Bull. soc. bot. (III), Tome IV, p. 91 (1897).

nach BARGER[1]) die eines Glykosides; dieser Forscher nannte es nach dem Vorkommen in Saponaria Saponarin. BARGER vermutet, daß es sich um das Glykosid eines Flavonderivates handeln dürfte; doch stehen genauere Untersuchungen diesbezüglich noch aus.

§ 8.
Naphthalinderivate im pflanzlichen Stoffwechsel.

Derivate des Naphthalins $C_{10}H_8$, welches GARDEN 1816 aus den Destillationsprodukten des Steinkohlenteers zuerst gewann, und welches wir seit den Arbeiten von ERLENMEYER und GRAEBE[2]) auffassen als eine Vereinigung zweier Benzolringe mit zwei gemeinsamen Kohlenstoffatomen:

α_4 α_1
β_4 7 8 1 2 β_1
β_3 6 5 4 3 β_2
α_3 α_2

finden sich nicht häufig als Produkte des pflanzlichen Stoffwechsels.

In den grünen Fruchtschalen von Juglans regia entdeckten VOGEL und REISCHAUER[3]) einen leicht oxydablen aromatischen Stoff und ein Pigment. Letzteres, erst Nucin, dann Juglon genannt, auch identisch mit dem „Regianin" von PHIPSON[4]) hat sich als ein Oxyderivat des α-Naphthochinon herausgestellt und wurde bereits synthetisch gewonnen. Es liefert mit Zinkstaub destilliert Naphthalin [BERNTHSEN und SEMPER[5])]. Man extrahiert es nach diesen Forschern am besten aus den trockenen reifen Nußschalen mit Äther. Juglon bildet gelbrote oder braunrote lange Nadeln, in Chloroform oder heißem Eisessig leicht löslich, in Alkalien mit purpurvioletter Farbe löslich. Die Lösungen färben die Haut braun. BERNTHSEN[6]) kam zuerst auf Grund der Tatsachen, daß das Juglon die Eigenschaften eines Chinon, Phenols oder einer Säure hat und der Zusammensetzung $C_{10}H_6O_3$ entspricht, zur Meinung, daß es sich um ein Oxynaphthochinon handle, was durch BERNTHSEN und SEMPER wie durch MYLIUS[7]) bestätigt wurde. Mit verdünnter HNO_3 liefert Juglon die Dinitro-α-Oxyphthalsäure oder Juglonsäure, es ist somit ein 5-Oxy-α-Naphthochinon:

OH O

O

1) G. BARGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 1296 (1902); Chem. News, Vol. XC, p. 183 (1904). — 2) ERLENMEYER, Lieb. Ann., Bd. CXXXVII, p. 346; C. GRAEBE, Ber. chem. Ges., Bd. I, p. 36 (1868). — 3) A. VOGEL jun. und REISCHAUER, Neu. Rep. Pharm., Bd. V, p. 106; Bd. VII, p. 1. — 4) PHIPSON, Compt. rend., Tome LXIX, p. 1372; Chem. News, Vol. LII, p. 39 (1886). — 5) BERNTHSEN u. SEMPER, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 203 (1885). — 6) BERNTHSEN, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 1945 (1884); Bd. XVIII, p. 203 (1885); Bd. XIX, p. 164 (1886); Bd. XX, p. 934 (1887); REISCHAUER, ibid., Bd. X, p. 1542 (1877). — 7) MYLIUS, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 463 (1885); ibid., p. 2567.

Aus Dioxynaphthalin kann man durch Oxydation mit Chromsäuregemisch synthetisches Juglon gewinnen. In den grünen Schalen scheint ein Hydrojuglon-Glykosid vorzukommen. MYLIUS gewann aus grünen Walnußschalen ein α- und β-Hydrojuglon, $C_{10}H_8O_3$ mit drei OH-Gruppen. Eine dem Juglon ähnliche Substanz ist nach BETTINK [1]) in der Wurzel von Ophioxylum serpentinum (Apocyneae) enthalten; Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_6$.

In einem angeblich von südamerikanischen Bignoniaceen stammenden Farbholze (Lapacho) fand PATERNÒ [2]) eine kristallinische Säure $C_{15}H_{14}O_3$, die mit Zinkstaub destilliert Naphthalin gibt. Diese Lapachosäure ist nach HOOKER und GREENE [3]) identisch mit ARNAUDONS [4]) „Taigusäure" aus dem Paraguay-Taiguholze und mit dem „Greenhartin" aus dem Greenhartholze von Surinam [STEIN [5])]. HOOKER fand dieselbe Substanz im südafrikanischen „Bethabanaholz". Nach den Forschungen von PATERNÒ und HOOKER [6]) ist die Substanz aufzufassen als ein Oxy-Amylen-Naphthochinon:

O
C_5H_9
OH
O

Die Seitenkette hat die Struktur

$$CH_2-CH=C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

Bei Behandlung mit konzentrierter H_2SO_4 liefert das Lapachol ein Chinon: Lapachonon $C_{16}H_{16}O_2$. Dieses kommt nach CROSA und MANUELLI [7]) im Lapachoholze ebenfalls vor. Die Lösung des Lapachonon färbt sich am Lichte dunkel und entfärbt sich wieder im Dunkeln. Nach RENNIE [8]) findet sich in den Samen von Lomatia ilicifolia R. Br. und longifolia R. Br. (Proteaceae) Hydroxylapachol $C_{15}H_{14}O_4$, ein gelber Farbstoff, welcher nach HOOKER [9]) aber ein Derivat des Isolapachols von der Konstitution:

O
$-CH=CH-C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -OH\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$ ist.
OH
O

Aus den Knollen der Drosera Whitakeri isolierte RENNIE [10]) einen roten Farbstoff $C_{11}H_8O_5$ und ein gelbes Pigment $C_{11}H_8O_4$. Beide sollen Derivate von Naphthochinon sein und zwar der orangegelbe Farbstoff ein Trihydroxy-methyl-Naphthochinon.

---

1) W. BETTINK, Rec. trav. chim., Tome VIII, p. 319 (1890); Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, Ref. p. 65. — 2) E. PATERNÒ, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 2369 (1879). — 3) HOOKER u. GREENE, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 1723 (1889). Auch S. SADTLER u. ROWLAND, Amer. journ. pharm., Tome LIII, p. 49 (1881): „Beth-a-barra" Holz. — 4) ARNAUDON, Compt. rend., Tome XLI, p. 152. — 5) STEIN, Journ. prakt. Chem., Bd. XCIX. — 6) HOOKER, Journ. chem. soc., Vol. LXIX, p. 1355 (1896). — 7) CROSA u. MANUELLI, Atti Accad. Linc. Rendic., 1895, Vol. II, p. 250; Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 727; 1901, Bd. I, p. 114. — 8) RENNIE, Chem. News, Vol. LXXII, p. 57 (1895); Journ. chem. soc., 1895, Bd. I, p. 784. — 9) HOOKER, Journ. chem. soc., Vol. LXIX, p. 1381 (1896). — 10) E. H. RENNIE, Amer. journ. pharm. (4), Vol. XVIII, p. 263 (1887); Journ. chem. soc., 1893, Bd. I, p. 1083.

Die Angaben KASSNERS[1]), daß im fetten Hirseöl eine Substanz der Zusammensetzung $C_{10}H_{13} \cdot OCH_3 \cdot C_2H_4$ (Panicol) vorkomme, welche als Naphthalinderivat aufzufassen sei, bedürfen noch einer Nachuntersuchung.

Dreiundfünfzigstes Kapitel: Weniger bekannte omnizellulär verbreitete stickstofffreie Endprodukte des pflanzlichen Stoffwechsels.

§ 1.

Die Saponine.

Von den in diesem Kapitel zu berührenden Substanzen, welche übrigens weitaus zum größten Teile in das Gebiet der cyklischen Kohlenstoffverbindungen gehören dürften, sind die glykosidischen Saponine die verbreiteteste Gruppe. Schon 1892 zählte WAAGE[2]) über 200 Pflanzenarten aus zahlreichen Familien auf, welche als saponinhaltig bekannt waren, und diese Zahl hat sich seither noch außerordentlich vermehrt. Saponine sind Stoffe, die besonders in Rinden, Früchten, Rhizomen und Wurzeln vorkommen; sie fehlen aber auch den krautigen Teilen, sowie dem Embryo und Nährgewebe der Samen nicht.

Die Gruppe der Saponine wurde schon 1811 durch BUCHHOLZ aufgestellt. Alle Saponine sind in Wasser leicht löslich, bilden aber Lösungen von ausgeprägt kolloidalem Charakter: opalescent, viskös, stark schäumend, doch nicht leicht gerinnbar; die Lösungen sind sehr wenig dialysierbar und halten feine Niederschläge in Suspension. Sie lassen sich mit Ammonsulfat aussalzen. Starker Alkohol fällt alle Saponine als amorphe Niederschläge. Es handelt sich um stark toxische Substanzen, welche vielfach von Naturvölkern als Gifte zum Fischfang benützt werden; sie lösen die roten Blutzellen auf. Nach RANSOM[3]) wäre Cholesterin als Gegengift für Saponin anzusehen. Für Bakterien sind die Saponine nach den Erfahrungen von FERMI[4]) aber wenig schädlich. Saponine sind kristallisiert nicht bekannt. Sie lassen sich durch Bleiacetat oder durch Extraktion mit kochendem Alkohol, aus dem sie beim Erkalten ausfallen, aus den Pflanzenmaterialien gewinnen, und bilden im reinsten Zustande ein weißes, amorphes, heftig zum Nießen reizendes Pulver. BOORSMA[5]) empfiehlt zur Isolierung der Saponine Extraktion mit Methylalkohol. Es ist jedoch oft sehr schwierig, die Saponine von begleitenden Gerbstoffen völlig zu trennen. Konzentrierte Schwefelsäure färbt Saponinlösung rot. Saponine geben auch die LAFONsche Digitalinprobe: nach Erwärmen in einer Mischung gleicher Teile konz. H_2SO_4 und Alkohol und Zusatz von 1 Tropfen $FeSO_4$-Lösung entsteht eine

1) G. KASSNER, Arch. Pharm., Bd. CCXXVI, p. 536, 1002 (1888). — 2) TH. WAAGE, Pharm. Centralhalle, 1892, p. 657; 1893, p. 134. Zuletzt FRIEBOES, Beitr. z. Kenntn. d. Guajakpräparate, Stuttgart 1903. — 3) F. RANSOM, Deutsche med. Wochenschr., Bd. XXVII, p. 194 (1901). — 4) CL. FERMI, Centr. Bakt., Bd. X, No. 13 (1891). — 5) BOORSMA, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 470.

blaugrüne Färbung und Niederschlag. HANAUSEK[1]) hat die letztere, ROSOLL[2]) die erstere Probe zum mikrochemischen Saponinnachweis angewendet.

Nach der elementaren Zusammensetzung der Saponine nimmt KOBERT[3]) an, daß die Saponine eine homologe Reihe $C_nH_{2n-8}O_{10}$ darstellen. Die bisher bekannten Formeln liegen zwischen $C_{16}H_{24}O_{10}$ und $C_{20}H_{32}O_{10}$. Durch Hydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren zerfallen die Saponine in Zucker und Sapogenin. Pflanzliche Enzyme, welche die Spaltung von Saponinen vollziehen, sind mir nicht bekannt geworden. KRUSKAL[4]) meint, daß manche Saponine nicht allein Traubenzucker, sondern auch d-Galaktose abspalten. Die Sapogenine sind nur in organischen Solventien löslich, nicht löslich in Wasser, einzelne von ihnen wurden kristallisiert erhalten. HESSE[5]) teilt ein Spaltungsschema für Saponin mit, nach welchem 1 Äqu. Saponin 1 Äqu. Sapogenol $C_{14}H_{22}O_2$ und 3 Äqu. Glykose liefern soll. Die chemische Konstitution der Sapogenine ist in keinem Falle bekannt.

Zur quantitativen Bestimmung der Saponine verwendete CHRISTOPHSON[6]) die Ausfällung mit Barytwasser. Nach Zerlegen des Saponinbarytes kann man entweder den Baryt oder das Sapogenin durch Wägung bestimmen. Es wurde so gefunden in Quillajarinde 8,82 Proz. Saponin, in Saponariawurzel 13—15 Proz., in „Saponaria rubra“ 4—5 Proz., in Kornradensamen 6,5 Proz. In Sarsaparillawurzel fand OTTEN[7]) bis 3,4 Proz. Saponin.

Nach den mikrochemischen Untersuchungen von ROSOLL und HANAUSEK kommen die Saponine gelöst im Zellsafte vor, hauptsächlich in den Parenchymzellen von Rinde, Holz, Markstrahlen. Über die Physiologie der Saponine liegen nur Angaben von WEEVERS[8]) vor, welche auf die saponinartigen Glykoside des Aesculussamens Bezug haben. Nach diesem Forscher wird das Glykosid während der Keimung mit oder ohne Lichtzutritt verbraucht, und es wäre dementsprechend wenigstens der Glykosidzucker als Reservestoff aufzufassen.

An das Gesagte wären in Kürze die bezüglich der einzelnen Saponine bekannten Daten anzuschließen.

Saponine aus Araceen: Saponin in Früchten und Blütenkolben von Arum italicum: SPICA und BISCARO[9]). Nach SCHNEEGANS[10]) beruht auch die Giftwirkung der Knollen von A. maculatum auf Saponingegenwart. CHAULIAGET, HÉBERT und HEIM[11]) bestätigen diese Angaben (auch für Arisarum vulgare). Yuccasaponin. Saponine, beobachtet in der Wurzel von Y. filamentosa: MORRIS, v. SCHULZ[12]), im Wurzelholze von

1) T. HANAUSEK, Chem. Centr., 1892, Bd. II, p. 633. — 2) A. ROSOLL, Monatshefte Chem., Bd. V, p. 94 (1884). — 3) KOBERT, Pharm. Post., Bd. XXV, p. 1141 (1892). Auch SCHAER u. WEIL, Biolog. Centr., Bd. XXI, p. 455 (1901); Bot. Centr., Bd. LXXXIX, p. 171 (1902); L. WEIL, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 363 (1901); R. KOBERT, Die Saponine, Stuttgart 1904. — 4) N. KRUSKAL, Chem. Centr., 1891, Bd. II, p. 543. — 5) O. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCLXI, p. 371 (1891). — 6) J. CHRISTOPHSON, Arch. Pharm., 1875. — 7) OTTEN, Diss. Dorpat, 1876; DRAGGENDOFF, Analyse v. Pflanzen (1882), p. 65. Über quantitative Saponinbestimmung auch KRUSKAL, l. c. — 8) TH. WEEVERS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXIX, p. 243 (1903). — 9) SPICA u. BISCARO, Gaz. chim. ital., Vol. XV, p. 238; Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, Ref. p. 665 (1886). — 10) M. SCHNEEGANS, Journ. Pharm. Elsaß-Lothr., 1887, p. 529. — 11) CHAULIAGET, HÈBERT u. HEIM, Compt. rend., Tome CXXIV, p. 1368 (1897). — 12) MORRIS, Amer. journ. pharm., 1895, p. 520; W. v. SCHULZ, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 352; RIJN, Glykoside (1900), p. 115.

Y. angustifolia: ABBOTT[1]), in der Wurzel von Y. baccata: HARVARD[2]). Agavesaponin in den Blättern von A. heteracantha Zucc. und Morrisii Bak.: HARVARD, ROBINSON[3]). Dracaenasaponin: Blätter von Drac. arborea Lk.: MOLLER[4]). Chamaelirin: Saponin aus der Wurzel von Chamaelirium luteum: GREENE[5]). Saponin aus Paris quadrifolia, schon 1843 durch WALZ[6]) bekannt gegeben. Es soll sich um ein Doppelglykosid: Paristyphnin $C_{38}H_{64}O_{18}$ handeln, welches in Zucker und Paridin $C_{16}H_{28}O_7$ spaltbar ist; das letztere liefert bei der Spaltung Zucker und das harzartige Paridol $C_{26}H_{46}O_9$. Smilaxsaponine. Als Parillin hatte schon 1824 PALLOTA[7]) ein unreines Präparat des wirksamen Stoffes der officinellen Sassaparillwurzeln bezeichnet. FLÜCKIGER[8]) fand das Parillin von der Zusammensetzung $C_{40}H_{69}O_{18}$ oder $C_{48}H_{86}O_{18}$, v. SCHULZ[9]) gibt die Formel $C_{26}H_{44}O_{10} + 2^1/_2\, H_2O$. Das Parillin soll kristallisierbar sein. Sein Spaltungsprodukt Parigenin kristallisiert, hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{23}O_2$, gibt, mit HNO_3 oxydiert, Pikrinsäure, Benzoësäure und Oxalsäure. v. SCHULZ gibt noch zwei weitere Sassaparillsaponine an: Smilasaponin $5(C_{20}H_{32}O_{10})$ und Sarsaponin $12(C_{22}H_{36}O_{10})$. Aus Dioscorea Tokoro erhielt HONDA[10]) das kristallinische Dioscin $C_{42}H_{38}O_9 + 3\,H_2O$ und das amorphe Dioscoreasapotoxin $C_{23}H_{38}O_{10}$.

Artocarpussaponin: einer älteren Angabe[11]) zufolge „Seifenstoff" in den Früchten von Artocarpus. Ficus hypogaea enthält nach BOORSMA[12]) Saponin. Illiciumsaponin; im Sternanis fand SCHLEGEL[13]) Saponin. Melanthin, das Saponin der Nigellaarten; am meisten bei N. sativa in den Blättern, weniger in den Wurzeln. N. damascena enthält nur Spuren von Saponin[14]). Melanthin ist nach v. SCHULZ $C_{29}H_{30}O_{10}$; liefert bei der Hydrolyse Zucker und Melanthigenin. Auch verschiedene Menispermaceen scheinen nach BOORSMA Saponin zu führen. Caryophyllaceensaponine: Aus der Wurzel der Saponaria officinalis hat 1808 SCHRADER[15]) das Glykosid dargestellt und als Saponin bezeichnet. v. SCHULZ[16]) hat es Saporubrin genannt. Es ist noch ungewiß, inwieweit es mit anderen Caryophyllaceensaponinen identisch ist. v. SCHULZ gab seinen Saporubrinpräparaten die Formel $4(C_{18}H_{28}O_{10})$; er stellte Tribenzoylderivate hiervon dar. Bei der Spaltung wurden Sapogenine verschiedener Zusammensetzung erhalten. SCHIAPARELLI[17]) hatte früher für das Saponin aus Saponaria die Formel $C_{32}H_{54}O_{18}$ erhalten. Saponariawurzel enthält etwa $3^1/_2$ Proz. Saponin. Lychnidin wurde das (chemisch noch nicht näher untersuchte) Saponin aus dem blühenden Kraute von Lychnis Flos cuculi genannt [SÜSS[18])]. Aus der Wurzel

1) H. ABBOTT, Just bot. Jahresber., 1887, Bd. II, p. 501. — 2) HARVARD, Bull. Torrey Bot. Club., Vol. XII, p. 120 (1885). — 3) ROBINSON, Just Jahresber., 1899, Bd. II, p. 117. — 4) A. F. MOLLER, Tropenpflanzer, Bd. III, p. 268 (1899). — 5) F. V. GREENE, Amer. journ. pharm., Vol. L, p. 250 u. 465 (1878). — 6) WALZ, Berzelius' Jahresber., Bd. XXII, p. 457 (1843); Bd. XXIV, p. 529 (1845); Arch. Pharm., Bd. CCXXV, p. 1123 (1888). — 7) G. PALLOTA, zit. bei PLANCHE, Schweig. Journ., Bd. XLIV, p. 147 (1825); THUBEUF, Berzelius' Jahresber., Bd. XIII, p. 319 (1834); Bd. XV, p. 337 (1836). — 8) FLÜCKIGER, Arch. Pharm., Bd. CCX, p. 532. — 9) W. v. SCHULZ, Arb. d. pharm. Inst. Dorpat, Stuttgart 1896. — 10) J. HONDA, Arch. exp. Path., Bd. LI, p. 211 (1904). — 11) RICORD MADIANNA, Schweigg. Journ., Bd. LIX, p. 244 (1830). — 12) BOORSMA, Mededeeling. s'Lands Plantentuin, Bd. XXXI (1900). — 13) C. E. SCHLEGEL, Amer. journ. pharm., Vol. LVII, p. 426 (1885). — 14) GREENISH, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 1998 (1880); Pharm. journ. Tr., Vol. III, p. 863 (1884). — 15) Vgl. GROTTHUSS, Schweigg. Journ., Bd. XIII, p. 122 (1815). — 16) W. v. SCHULZ, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 302 u. 446. — 17) C. SCHIAPARELLI, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 2930 (1883). — 18) P. SÜSS, Verhandl. Naturforsch.-Vers. Karlsbad, 1902, Bd. II, p. 667; Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1264.

der Gypsophila Struthium wurde schon 1833 durch BUSSY und BLEY[1]) ein Saponin dargestellt (Struthiin). Von verschiedenen Gypsophilaarten untersuchte KRUSKAL[2]) in neuerer Zeit die Saponine. Bei ihrer Spaltung soll außer Glukose auch Galaktose entstehen. Als Githagin wird das von SCHARLING[3]) zuerst dargestellte Saponin des Samens von Agrostemma Githago bezeichnet. Nach KRUSKAL[4]) hat es die Zusammensetzung $2(C_{17}H_{28}O_{11})$. Die Agrostemmasamen enthalten nach LEHMANN und MORI[5]) über $6^1/_2$ Proz. Saponin; das Glykosid ist im Embryo vorhanden. Das Herniariasaponin, aus H. hirsuta, ist nach BARTH und HERZIG[6]) als Oxysaponin zu bezeichnen, weil es bei der Hydrolyse in Zucker und Oxysapogenin $C_{14}H_{22}O_3$ zerfällt.

Viele Leguminosen sind als saponinführend erkannt; es ist jedoch keines dieser Glykoside näher untersucht. Saponin in allen Teilen von Enterolobium Timbouva Mart., besonders im Perikarp: LICOPOLI[7]). In den Hülsen von Acacia delibrata Cunn: BANCROFT[8]). In der Rinde von Acac. anthelmintica Baill: MOUSSENIN: THIEL[9]). In Fruchtfleisch und Rinde von Acacia concinna DC.: WEIL[10]). In Samen und Rinde von Albizzia Saponaria DC.: GRESHOFF[11]). In den Samen und in der Wurzel von Pusaetha (Entada) scandens: MOSS, ROSENTHALER[12]). In den Samen von Milletia atropurpurea Bth.: GRESHOFF l. c. In der Wurzel einer mexikanischen Calliandraart: POUCHET[13]). Das Entadasaponin besteht nach ROSENTHALER aus zwei Saponinen. Saponin B hat die Formel $C_{15}H_{22}O_{10}$, und liefert bei der Hydrolyse Galaktose und ein Sapogenin $C_{30}H_{50}O_6$; es wurde daraus ein Triacetylderivat gewonnen.

Aus der Familie der Rosaceen ist Quillaja Saponaria schon lange als Saponin führend bekannt, deren Rinde nach STÜTZ[14]) etwa 2 Proz. Saponin liefert. KOBERT[15]) unterscheidet aus Quillajarinde zwei Saponine, die durch neutrales Bleiacetat fällbare Quillajasäure $C_{19}H_{30}O_{10}$, und das durch basisches Bleiacetat fällbare Sapotoxin $C_{17}H_{26}O_{10}$. Dem Sapogenin hieraus gab KOBERT die Formel $(C_7H_{14}O_2)_2$. Nach KOBERT und auch nach den letzten Mitteilungen über Quillajasäure von P. HOFFMANN[16]) entsteht bei der Hydrolyse Galaktose. Von sonstigen Arbeiten über die Quillaja-Saponine, deren Kenntnis trotz aller aufgewendeter Mühe noch sehr lückenhaft ist, seien erwähnt die Studien von PACHORUKOW, BIELKIN, KRUSKAL und SCHIAPARELLI[17]). Als Villosin be-

1) BUSSY, Ann. chim. phys. (2), Tome LI, p. 390 (1832); BLEY, Berzelius' Jahresber., Bd. XIII, p. 316 (1834); Journ. prakt. Chem., Bd. I, p. 156 (1834). Vgl. auch ROCHLEDER u. SCHWARZ, Lieb. Ann., Bd. LXXXVIII, p. 357 (1853). — 2) KRUSKAL, Arbeiten pharm. Inst. Dorpat, Bd. VI, p. 15 (1891). — 3) E. A. SCHARLING, Lieb. Ann., Bd. LXXIV, p. 351 (1850). — 4) KRUSKAL, l. c., p. 105. — 5) K. B. LEHMANN u. MORI, Arch. Hyg., 1889, p. 257. Nachweis von Githagin im Getreidemehl: PETERMANN, Ann. chim. phys. (5), Tome XIX, p. 243 (1880). — 6) L. BARTH u. HERZIG, Monatshefte Chemie, Bd. X, p. 161 (1889). — 7) LICOPOLI, Just bot. Jahresber., 1885, Bd. II, p. 446; 1887, Bd. I, p. 179; Bd. II, p. 501. — 8) BANCROFT, Amer. journ. pharm. (4), Vol. XVIII, p. 446 (1887). — 9) THIEL, Journ. pharm. chim., 1889, p. 67. — 10) L. WEIL, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 363 (1901). — 11) M. GRESHOFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3537 (1890). — 12) J. MOSS, Pharm. journ. Tr., Vol. XVIII, p. 242 (1888); ROSENTHALER, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 614 (1903). — 13) POUCHET, Just bot. Jahresber., 1896, Bd. II, p. 477. — 14) E. STÜTZ, Lieb. Ann., Bd. CCXVIII, p. 231 (1883); Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1685 (1883). Früher COLLIER, Just bot. Jahresber., 1879, Bd. I, p. 352. — 15) KOBERT, Arch. exp. Path., Bd. XXIII, p. 233 (1887). — 16) P. HOFFMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 2722 (1903). — 17) D. PACHORUKOW, Chem. Centr., 1890, Bd. II, p. 515; W. BIELKIN, ibid., 1889, Bd. I, p. 387; KRUSKAL, SCHIAPARELLI, l. c.

zeichnete HARMS[1]) ein saponinartiges Glykosid aus der Rinde von Rubus villosus.

Weitere Saponinvorkommnisse: Zygophyllaceen: Fruchtfleisch von Balanites Roxburghii 7,2 Proz. nach WEIL[2]); Rinde, auch Holz, von Guajacum officinale: SCHAER und PAETZOLD[3]). Rutaceen: Rinde von Walsura piscidia Roxb. nach BOORSMA[4]). Polygalasaponine; schon QUEVENNE[5], welcher aus der Wurzel von Pol. Senega das Senegin zuerst isolierte, erkannte die Ähnlichkeit dieser Substanz mit anderen Saponinen. CHRISTOPHSON gewann 2½ Proz. Saponin aus der Senegawurzel. KOBERT und ATLASS[6]) unterscheiden entsprechend der Quillajasäure und Sapotoxin zwei Senegasaponine: Polygalasäure und Senegin. FUNARO[7]) untersuchte das Saponin von Polygala virginiana und gab ihm die Formel $C_{32}H_{52}O_{17}$. Über einen weiteren glykosidischen Bestandteil der Senegawurzel berichtete KAIN[8]). Die javanische Polygala venenosa Juss. führt nach GRESHOFF[9]) und BOORSMA[4]) ebenfalls ein Saponin. Auch die Polygalacee Monina polystachya enthält Saponin[10]). Aesculussaponin in den Kotyledonen von Aesc. Hippocastanum nach WEIL 10 Proz. Die Substanz wurde schon von FRÉMY[11]) untersucht, in neuerer Zeit von SCHULZ[12]). Die von ROCHLEDER[13]) in den Kotyledonen unreifer Aesculussamen gefundenen Glykoside Argyraescin und Aphrodaescin sind gleichfalls saponinartige Stoffe[14]). Auch die Wurzel von Aesculus Pavia enthält Saponin. Sapindus-Saponin. Saponin ist reichlich in den Früchten verschiedener Sapindusarten: Saponaria L., inaequalis DC.; marginatus, ferner nach WEIL, S. Mukorossi Gärtn. (10,5 Proz.), nach GRESHOFF S. Rarak DC., endlich nach TRABUT[15]) von S. utilis sogar fast zu 38 Proz. enthalten. KRUSKAL gab diesem Saponin, welches er mit dem Quillajasapotoxin vergleicht, die Formel $C_{34}H_{54}O_{21}$. Nach GRESHOFF führt ferner Cupania regularis Bl. Saponin, sodann die Rhamnacee Colubrina asiatica. BOORSMA[4]) fand eine Reihe von Elaeocarpusarten saponinhaltig, z. B. die Blätter von E. grandiflora Sm.; auch von Monoceras robustum Miqu. Sloanea javanica (Miqu.) soll zwei Saponine: A und B Sloanein enthalten. Die Samen der meisten Theaarten enthalten Saponin. Der Samen der chinesischen Camellia oleifera enthält 10 Proz. Saponin: HUGH MACALLUM[16]). HOLMES[17]) fand Saponin in den Samen von C. japonica und Sasanqua. Die reifen geschälten Thea sinensis-Samen enthalten nach WEIL 10 Proz. Teesaponin und 0,05 Proz. Teesaponinsäure. Auch die Astrinde führt Saponin, nicht aber die Blätter. Das Camellin [MARTIN[18])] aus den Samen von C. japonica,

---

1) HARMS, Amer. journ. pharm., 1894, p. 580; G. A. KRAUSS, ibid., 1889, No. 12. — 2) L. WEIL, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 363 (1901). — 3) SCHAER, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 221. — 4) BOORSMA, Mededeeling. s'Lands Plantentuin, Bd. XXXI (1900). — 5) QUEVENNE, Journ. prakt. Chem., Bd. XII, p. 427 (1837); Berzelius' Jahresber., Bd. XVII, p. 309; Bd. XVIII, p. 394 (1839); BOLLEY, Lieb. Ann., Bd. XC, p. 211 (1854). — 6) KOBERT, Pharm. Centralhalle, 1885, p. 631; J. ATLASS, Arbeiten pharm. Inst. Dorpat, Bd. I, p. 57 (1888). — 7) A. FUNARO, Gazz. chim. ital., Vol. XIX, p. 21 (1889); Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 676. — 8) J. KAIN, Pharm. Post, Bd. XXXI, No. 6 (1898). — 9) GRESHOFF, Ber. pharm. Ges., Bd. IX, p. 214 (1899). — 10) Vgl. DRAGGENDORFF, Heilpflanzen, p. 349. — 11) FRÉMY, Ann. chim. phys. (2), Tome LVIII, p. 101 (1835). — 12) v. SCHULZ, Arbeiten pharm. Inst. Dorpat, Bd. XIV, p. 107 (1896). — 13) ROCHLEDER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. XLV, p. 675; Bd. LV, p. 819. — 14) Vgl. hierzu LAVES, Verhandl. Naturforsch.-Vers. Karlsbad, 1902, Bd. II, p. 660. — 15) TRABUT, Pharm. journ. Tr., 1896, p. 300. — 16) HUGH MACALLUM, Pharm. journ. Tr. (3), Vol. XIV, p. 21 (1883). — 17) HOLMES, Just bot. Jahresber., 1895, Bd. II, p. 390. — 18) MARTIN, Arch. Pharm., Bd. CCXIII, p. 334 (1878).

ferner das Assamin $C_{18}H_{28}O_{10}$ aus den Samen neben Assamsäure von Th. assamica durch BOORSMA[1]) angegeben, sind Saponine. Auch den Cacteen fehlen Saponine nicht: HEYL[2]) stellte Saponin aus Cereus gummosus Engelm. dar. Arten der Lecythidaceengattung Barringtonia wurden durch GRESHOFF und WEIL als Saponinpflanzen bekannt gemacht. Die Samen von B. Vriesei enthalten 8 Proz. Saponin. Das Barringtonin, welches VAN DEN DRIESSEN-MAREEUW[3]) aus den Samen von B. speciosa Gärtn. isolierte, hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{25}O_7(OH)_3$, das „Barringtogenin" ist $C_{16}H_{16}O_3$. BOORSMA[4]) fand zahlreiche javanische Araliaceen aus den Gattungen Aralia, Heptapleurum, Paratropis, Panax in den Blättern Saponin führend.

Von Sapotaceen sind durch WEIL Illipe latifolia Engl. und Bassia latifolia Roxb. als saponinhaltige Samen besitzend angeführt. PECKOLT[5]) verzeichnet ein Saponin von den Samen der Pouteria Caimito (Rz. et Pav.). Radlk. Auch das Omphalocarpin aus den Früchten von Omphalocarpum procerum P. B. [NAYLOR[6])] ist vielleicht ein Saponin. Ferner ist die Rinde von Pradosia lactescens (Vell.) Radlk. (= Chrysophyllum glycyphloeum: Cortex Monesiae) Saponin-haltig: Monesin von DEROSNE, HENRY und PAYEN[7]). Cyclamen-Saponin, Cyclamin ist vielleicht bei den Primulaceen verbreiteter, jedoch bisher nur in den Knollen der Cyclamenarten und bei Primula nachgewiesen. Mit dem Cyclamin, entdeckt von SALADIN[8]) („Arthanitin"), befaßten sich eine Reihe von Forschern. MUTSCHLER[9]), sowie MICHAUD[10]) geben an, es sei kristallisiert zu erhalten, wogegen andere, auch neuestens PLZAK[11]) nur amorphes Cyclamin gewinnen konnten. Nach MUTSCHLER wird Cyclamin durch Emulsin gespalten. Die ältere Cyclaminformel KLINGERS[12]) $C_{20}H_{34}O_{10}$ wurde von PLZAK in $C_{25}H_{42}O_{12}$ abgeändert. Bei der Spaltung des Cyclamins entsteht dem Letztgenannten zufolge neben 1 Äqu. Cyclamiretin (Sapogenin) 1 Äqu. Traubenzucker und 1 Äqu. Pentose:

$$C_{25}H_{42}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_5H_{10}O_5 + C_{14}H_{22}O_2.$$

MICHAUD hatte als Konstituenten ein linksdrehendes Disaccharid, Cyclamose, angenommen. Das Primulin aus der Wurzel von Primula officinalis durch HÜNEFELD[13]) isoliert, hält MUTSCHLER für identisch mit Cyclamin. Aus Anagallis arvensis stellte SCHNEEGANS[14]) ein Saponin dar.

Endlich hat sich eine Reihe von Tubifloren als Saponinpflanzen erwiesen. ROSENTHALER[15]) stellte ein Saponin dar aus den halbreifen Früchten von Verbascum sinuatum L.; Ausbeute 6,13 Proz. Verbascumsaponin soll sein $(C_{17}H_{26}O_{10})_4$: es enthält 3 OH-Gruppen. Auch aus den

1) BOORSMA, Diss. Utrecht, 1891. Über Teesaponin auch HOOPER, Just bot. Jahresber., 1895, Bd. II, p. 376. — 2) HEYL, Arch. Pharm., 1901, p. 451. — 3) W. P. VAN DEN DRIESSEN-MAREEUW, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 841. — 4) BOORSMA, Medeeling. s'Lands Plantentuin, Bd. XXXI (1900). — 5) TH. PECKOLT, Ber. pharm. Ges., Bd. XIV, p. 28 (1904). — 6) NAYLOR, Pharm. journ. Tr., Vol. XII, p. 478 (1881). — 7) DEROSNE, HENRY u. PAYEN, Lieb. Ann., Bd. XXXVII, p. 352 (1841). — 8) SALADIN, Journ. chim. médic., Tome VI, p. 417. — 9) L. MUTSCHLER, Lieb. Ann., Bd. CLXXXV, p. 214 (1877). — 10) G. MICHAUD, Chem. News, Vol. LIII, p. 232 (1886); Just bot. Jahresber., 1887, Bd. I, p. 183. — 11) FR. PLZAK, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 1761 (1903). — 12) A. KLINGER, Sitz.-Ber. med.-phys. Soc. Erlangen, Bd. II, p. 23; HILGER, Arch. Pharm., Bd. CCXXIII, p. 831 (1885). Vgl. auch DE LUCA, Compt. rend., Tome LXXXVII, p. 297 (1878); Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 374 (1879); TUFANOW, Arbeiten pharm. Inst. Dorpat, Bd. I, p. 100 (1888). — 13) HÜNEFELD, Journ. prakt. Chem., Bd. VII, p. 57 (1836); Bd. XVI, p. 141. — 14) SCHNEEGANS, Pharm. Zeitschr. Rußland, 1891, p. 534. — 15) L. ROSENTHALER, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 57 (1902).

Früchten von V. phlomoides und thapsiforme war Saponin zu gewinnen. BOORSMA[1]) wies Saponin in den Blättern der Verbenacee Duranta Plumieri nach. Sodann sind manche Rubiaceen Saponinpflanzen. Aus dem Fruchtfleische von Randia dumetorum Lam. isolierte VOGTHERR[2]) zwei saponinartige Glykoside: Randiasaponin $C_{26}H_{50}O_9$ in 36 Proz. Ausbeute, und Randiasäure $C_{30}H_{52}O_{10}$ zu 15 Proz. Ausbeute. Cephalanthussaponin wies CLAASSEN[3]) in der Rinde von Cephalanthus occidentalis nach. In den Früchten der Mussaenda frondosa L. fand GRESHOFF Saponin.

§ 2.

Weitere Glykoside mit nicht näher chemisch erforschtem Paarling.

Diese Substanzen, bezüglich welcher auch physiologisch botanische Daten größtenteils fehlen, lassen sich hier nur in systematischer Anordnung nach den Stammpflanzen kurz anfügen. Allgemeinere Gesichtspunkte fehlen hier zur Zeit gänzlich.

Pakoein ist ein toxisches Glykosid aus den Samen von Cycas circinalis L. [VAN DONGEN[4])].

Coniferen: Aus den Nadeln von Picea excelsa isolierte TANRET[5]) ein Glykosid Picein $C_{14}H_{18}O_7 + H_2O$, durch Emulsin spaltbar in Traubenzucker und Piceol; letzteres $C_8H_8O_2$ verhält sich in seinen Reaktionen wie ein einwertiges Phenol. Als Pinipikrin bezeichnete KAWALIER[6]) ein amorphes Glykosid $C_{22}H_{36}O_{11}$ aus Nadeln nnd Rinde verschiedener Coniferen, welches bei der Spaltung 2 Äqu. Traubenzucker und 1 Äqu. Ericinol (p. 606) gibt.

Monocotyledonen: Avenein nach SCHÜTZENBERGER[7]) ein kristallisierbares Glykosid aus Avena: $C_{14}H_{20}O_8$, welches bei der Hydrolyse Traubenzucker und einen vanilleartig riechenden Stoff liefert. Das Acorin aus dem Rhizom von Acorus Calamus $C_{36}H_{60}O_6$ wurde von THOMS[8]) für ein Glykosid erklärt; die Untersuchungen hierüber sind noch nicht abgeschlossen. Scillain, ein aus Urginea Scilla durch JARMERSTED[9]) dargestelltes Glykosid, welches mit verdünnter H_2SO_4 erhitzt, Dextrose, Buttersäure und Isopropylalkohol liefern soll [KURTZ[10])]. Convallaria majalis enthält in allen Teilen zwei von WALZ[11]) entdeckte kristallisierbare Glykoside: Convallamarin (0,2 Proz.) und Convallarin. Convallamarin: $C_{23}H_{44}O_{12}$ liefert bei der Hydrolyse das kristallisierbare Con-

1) BOORSMA, Medeeling. s'Lands Plantentuin, Bd. XXXI (1900). — 2) M. VOGTHERR, Arch. Pharm., Bd. CCXXXII, p. 489 (1894). — 3) E. CLAASSEN, Arbeiten pharm. Inst. Dorpat, Bd. VIII, p. 23 (1892). — 4) J. VAN DONGEN, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 1312. — 5) C. TANRET, Compt. rend., Tome CXIX, p. 80, 158 (1894). — 6) KAWALIER, Lieb. Ann., Bd. LXXXVIII, p. 360 (1853). — 7) SCHÜTZENBERGER, Journ. phys. chim. (4), Tome XXVII, p. 211 (1878). — 8) H. THOMS, Arch. Pharm., Bd. CCXXIV, p. 466 (1886); Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 1912 (1888); H. KUNZ, Arch. Pharm., Bd. CCXXVI, p. 529 (1888); A. GEUTHER, Lieb. Ann., Bd. CCXL, p. 92. — 9) A. v. JARMERSTED, Arch. exp. Path., Bd. XI, p. 22 (1879). — 10) FR. KURTZ, Amer. journ. pharm., 1894, p. 245. — 11) WALZ, Berzelius' Jahresber., Bd. XXV, p. 716 (1846). Neuere Lit.: TANRET, Journ. pharm. chim. (5), Tome VI, p. 355 (1882); LÖSCH, Just Jahresber., 1883, Bd. I, p. 95; LANGLEBERT, Journ. pharm. chim. (5), Tome X, p. 26 (1884).

vallamaretin $C_{20}H_{26}O_8$; es wird nach VOTOCEK und VONDRACEK[1]) auch d-Galaktose abgespalten.

Dikotyledonen: Glykosid aus der Wurzel von Piper methysticum (Kawa) SIEDLER[2]). Ein Glykosid wurde von REUTER[3]) für Urticaarten, von WEISER[4]) für Pilea pumila, von GILBERT und CARNOT[5]) für die Blätter von Cecropia obtusa angegeben. Das toxische Glykosid der Antiaris toxicaria ist wohl im Milchsafte dieses Baumes lokalisiert. Mit dem „Upas Antjar" befaßten sich schon PELLETIER und CAVENTOU, sowie MULDER[6]), und der letztgenannte Forscher gewann daraus das kristallisierbare Antiarin. Nach den neueren Untersuchungen ist Antiarin nach der Formel $C_{27}H_{42}O_{10}$ zusammengesetzt, liefert bei der Hydrolyse die der Rhamnose isomere Antiarose und das kristallisierbare Antiarigenin $C_{21}H_{30}O_5$ [KILIANI[7])]. Antiarin gibt eine Gelbfärbung mit eisenhaltiger H_2SO_4. Leucoglycodrin MERCK[8]) ist ein amorphes Glykosid aus den Blättern von Leucadendron concinnum: $C_{27}H_{42 \text{ od. } 44}O_{10}$. Nach LLOYD[9]) enthält Magnolia macrophylla ein kristallisierbares Glykosid: Magnolin. Calycanthin ein kristallisierbares Glykosid $C_{25}H_{28}O_{11}$, dessen Lösungen stark fluoreszieren, beschrieb HERMANN[10]) aus Calycanthus floridus.

Von Ranunculaceen sind die Gattungen Adonis und Helleborus als glykosidführend bekannt. CERVELLO[11]) fand im Kraute von Adonis vernalis L. ein durch Gerbsäure fällbares Glykosid: Adonidin. MORDAGNE[12]) erhielt hiervon 0,2 °/₀₀ Ausbeute. Auch A. Cupaniana Guss. enthält dieselbe Substanz. Die Wurzel von Adonis amurensis Reg. u. Radde führt nach TAHARA[13]) ein anderes Glykosid: Adonin $C_{24}H_{40}O_9$, womit nach KROMER[14]) auch ein Glykosid aus A. aestivalis L. identisch zu sein scheint. Es gibt mit eisenhaltiger Schwefelsäure eine grünblaue Farbenreaktion. Im Rhizom und in den Basalblättern von Helleborus viridis, niger und foetidus sind zwei toxische Glykoside vorhanden, die durch MARMÉ[15]) zuerst dargestellt wurden. Helleborein, besonders in H. niger zugegen, kristallisierbar, nach THAETER[16]) $C_{37}H_{56}O_{18}$, gibt mit konzentrierter H_2SO_4 eine hochrote Reaktion [KOBERT[17])]. Bei der Säurehydrolyse entstehen daraus Traubenzucker, blaues, unlösliches Helleboretin $C_{19}H_{30}O_5$ und Essigsäure [HERLANDT[18])]. Helleborin, besonders in H. viridis reichlich, entdeckt von BASTICK[19]), ist leichter in Äther löslich als Helleborein, kristallisiert, soll der Zusammensetzung $C_6H_{10}O$ entsprechen; Spaltungsprodukte sind Zucker und Helleboresin. VANDER-

1) E. VOTOCEK u. VONDRACEK, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 4372 (1903). — 2) P. SIEDLER, Verhandl. Naturforsch.-Vers. Kassel, 1903, Bd. II (1), p. 114. — 3) L. REUTER, Chem. Centr., 1889, Bd. II, p. 991. — 4) WEISER, Amer. journ. pharm., Vol. LX, p. 390 (1880). — 5) GILBERT u. CARNOT, Compt. rend. soc. biol., Tome LV, p. 545 (1903). — 6) PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. chim. phys. (2), Tome XXVI, p. 44 (1824); MULDER, Journ. prakt. Chem., Bd. XV, p. 419 (1838); Pogg. Ann., Bd. XLIV, p. 414 (1838). — 7) H. KILIANI, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 438 (1896). Vgl. auch WEFERS BETTINK, Chem. Centr., 1889, Bd. II, p. 141; C. G. SELIGMANN, Journ. of Physiol., Vol. XXIX, p. 39 (1903); AMBROSI, Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 335. — 8) MERCK, Bericht 1895 — 9) LLOYD, Amer. journ. pharm., 1891, p. 438. — 10) HERMANN, Zeitschr. f. Chem., 1868, p. 571. — 11) V. CERVELLO, Arch. exp. Path., Bd. XV, p. 235 (1882); Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 2259 (1882); Bd. XVIII, Ref. p. 160 (1885). — 12) MORDAGNE, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, Ref. p. 566 (1885). — 13) Y. TAHARA, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 2579 (1891). — 14) N. KROMER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 452 (1896). — 15) MARMÉ u. HUSEMANN, Lieb. Ann., Bd. CXXXV, p. 55 (1864). — 16) K. THAETER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, p. 414 (1897). — 17) KOBERT, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 1045. — 18) A. HERLANDT, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 544 (1882). — 19) W. BASTICK, Pharm. journ. Tr., Vol. XII, p. 74 (1853).

LINDEN [1]) versuchte auf mikrochemischem Wege die Lokalisation der Helleborus- und Adonisglykoside in den Geweben festzustellen. Wenn die angewendete Reaktion auf Helleborusglykosid (α-Naphthol + H_2SO_4) einwurfsfrei ist, so sind die Glykoside besonders in den äußeren Lagen des Wurzelrindenparenchyms lokalisiert. Peumus Boldus aus der Familie der Monimiaceen enthält in den Blättern (Folia Boldo) das Glykosid Boldin $C_{30}H_{52}O_8$: CHAPOTEAUT, RENÉ-JURANVILLE, BOURGOIN und VERNE [2]). Von Cruciferen sind bekannt: das Cheiranthin, ein gelbgefärbtes Glykosid aus Blättern und Samen von Cheiranthus Cheiri [REEB [3])]; das Erisymin aus den Samen von Erysimum aureum [SCHLAGDENHAUFFEN und REEB [4])] dem vorigen vielleicht analog, angeblich $C_4H_7O_2$, von digitalisartiger Wirkung; die angeblich glykosidische Bursasäure [BOMBELON [5])] aus Capsella Bursa pastoris. Schließlich enthält auch Phytolacca decandra nach Angabe von COSCERA [6]) ein Glykosid.

Eine Reihe von Glykosiden ist aus der Ordnung der Leguminosen zu erwähnen. Der für die Ausläufer von Glycyrrhizaarten charakteristische Stoff von süßem Geschmack wurde bereits 1809 durch ROBIQUET [7]) reiner dargestellt und Glycyrrhizin genannt. Später befaßten sich BERZELIUS, VOGEL und LADE [8]) damit. Es scheint, als ob das Glycyrrhizin ein sporadisch in verschiedenen Pflanzenfamilien vorkommender Stoff wäre. Angegeben ist es von Astragalus glycyphyllos, Abrus precatorius [HOOPER [9])], Myrrhis odorata [SCHROEDER [10])], Chrysophyllum glycyphloeum, Guilielma speciosa Mart (Palme!), vom Rhizom von Polypodium vulgare, semipinnatifidum und indivisum [GUIGNET [11])]. FLÜCKIGER erhielt aus russischem Süßholz 7,5 Proz. Glykosid. Zum Glycyrrhizinnachweis behandelte GUIGNET das gepulverte Material mit Essigsäure, fügte Alkohol zu, filtrierte vom Niederschlage ab, dampfte das Filtrat zur Sirupdicke ein und zog das Glycyrrhizin aus dem Rückstande mit Wasser aus. Die glykosidische Natur des Stoffes wurde zuerst von GORUP BESANEZ [12]) erkannt; FLÜCKIGER [13]) fand, daß das Glykosid als saures Ammonsalz einer Säure: Glycyrrhizinsäure, aufzufassen sei. Nach HABERMANN [14]) erhält man durch Behandlung mit Eisessig aus dem käuflichen Glycyrrhizin das saure glycyrrhizinsaure Ammon kristallisiert. Nach SESTINIS Angaben [15]) aber handelt es sich im Süßholz vorwiegend um glycyrrhizinsauren Kalk und Kali. Die freie Glycyrrhizinsäure kennt man nur amorph; sie hat stark süßen Geschmack, reduziert stark alkalische Kupferlösung und ist dreibasisch. Die Hydrolyse des Glycyrrhizins bedarf erneuter Untersuchung. HABERMANN hat die Meinung von ROESCH [16]),

1) E. VANDERLINDEN, Rec. trav. Instit. Bot. Bruxelles, Tome V, p. 135 (1901). — 2) BOURGOIN u. VERNE, Bull. soc. chim., 1872, p. 481; JURANVILLE, Chem. Centr., 1887, p. 415; CHAPOTEAUT, Compt. rend., Tome XCVIII, p. 1052 (1884). 3) M. REEB, Arch. exp. Path., Bd. XLI, p. 302 (1898). — 4) SCHLAGDENHAUFFEN u. REEB, Compt. rend., Tome CXXXI, p. 753 (1900); Just bot. Jahresber., 1902, Bd. II, p. 60. — 5) E. BOMBELON, Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 524. — 6) N. COSCERA, Chem. Centr., 1887, p. 576. — 7) ROBIQUET, Ann. de chim., Tome LXXII, p. 143 (1809). — 8) BERZELIUS, Jahresber., Bd. VII, p. 227 (1828); Pogg. Ann., Bd. X, p. 243 (1827); A. VOGEL, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVIII, p. 1 (1843); T. LADE, Lieb. Ann., Bd. LIX, p. 224 (1846). — 9) HOOPER, Amer. journ. pharm., 1894, p. 937. — 10) SCHROEDER, Arch. Pharm., Bd. CCXXIII, p. 621 (1885). — 11) E. GUIGNET, Compt. rend., Tome C, p. 151 (1885). — 12) GORUP-BESANEZ, Lieb. Ann., Bd. CXVIII, p. 236 (1861). — 13) FLÜCKIGER, Pharmakognosie, 1. Aufl., p. 198 (1867); ROUSSIN, Journ. Pharm., Bd. XXII, p. 6 (1875). — 14) HABERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 870 (1877); Bd. XIII, p. 1362 (1880), Bd. XII, p. 2102 (1879); Lieb. Ann., Bd. CXCVII, p. 105 (1879); Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXVIII (II), p. 685; Bd. LXXX (II), p. 731. — 15) SESTINI, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1690 (1878). — 16) L. ROESCH, Dissert. Erlangen, 1877.

wonach Dextrose abgespalten werden soll, bestritten und angegeben, daß eine der Zuckersäure isomere Säure: Parazuckersäure entsteht. Besser charakterisiert ist das Glycyrretin, das zweite Spaltungsprodukt, welches kristallisiert, der Formel $C_{16}H_{24}O_6$ entspricht und in der Kalischmelze p-Oxybenzoësäure und Essigsäure liefert [WESELSKY und BENEDIKT [1]]. Aus Gl. lepidota erhielt MAC CULLOUGH [2]) 8,53 Proz. Glykosid.

Ein Glykosid der Wurzel von Ononis spinosa: Ononid [REINSCH [3]] ist dem Glycyrrhizin sehr ähnlich, nach HOFFMANN [4]) vielleicht sogar damit identisch. Ein zweites Ononisglykosid ist das Ononin [REINSCH, HLASIWETZ [5]]. Dieses zerfällt bei der Hydrolyse in Traubenzucker und Formonetin $C_{24}H_{20}O_6$. Längeres Kochen mit Barythydrat spaltet das Ononin $C_{30}H_{34}O_{13}$ in Onospin $C_{29}H_{34}O_{12}$ und Ameisensäure. Onospin liefert in der Hydrolyse Ononetin $C_{68}H_{22}O_6$ und Zucker: HLASIWETZ, BÜLOW, VON HEMMELMAYR [6]). Formonetin liefert in der Kalischmelze 2,4 Dioxybenzoësäure. Lupinenglykosid: Lupinin aus Keimlingen von Lupinus luteus: SCHULZE und BARBIERI [7]); kristallisierbar, $C_{29}H_{34}O_{16}$. Bei der Hydrolyse entstehen Traubenzucker und Lupigenin: $C_{17}H_{12}O_6$, gelbe Kristalle [SCHUNCK und MARCHLEWSKI [8]]. Coronillin: Glykosid aus Cor. scorpioides und den Samen verschiedener Coronillaarten: SCHLAGDENHAUFFEN und REEB [9]); Zusammensetzung soll sein $2(C_7H_{12}O_5)$. Es gibt eine Rotfärbung mit HNO_3 und etwas Kupferchlorid und hat digitalisartige Wirkungen. Wistarin: in der Rinde von Wistaria sinensis, ein kristallisierbares toxisches Glykosid: OTTOW [10]). Gastrolobin: ein in den Blättern und jungen Trieben des Gastrolobium bilobum enthaltenes Glykosid: J. v. MÜLLER und RUMMEL [11]). Leptandrin: aus der Wurzel von Leptandra virginica: v. SCHROEDER [12]). Die Wurzel von Baptisia tinctoria enthält nach den Angaben desselben Forschers zwei Glykoside: Baptisin und Baptin. Nach GORTER [13]) ist Baptisin $C_{26}H_{32}O_{14}$ und liefert hydrolysiert Rhamnose und Baptigenin $C_{14}H_{12}O_6$. Eine weitere Substanz wurde Pseudobaptisin genannt; dieselbe soll bei der Hydrolyse Rhamnose, Dextrose und Pseudobaptigenin liefern. Tephrosin, der Giftstoff von Tephrosia toxicaria, ist nach THOMSON [14]) in seiner Glykosidnatur zweifelhaft. Derrid, das von GRESHOFF [15]) entdeckte toxische Glykosid der Wurzelrinde von Derris elliptica Bth., auch in Mundulea suberosa Bth. Ormocarpum und Lonchocarpus violaceus Jacq. H. B. K. [16]) enthalten; nach SILLEVOLDT [17]), $C_{33}H_{30}O_{10}$, nur amorph bekannt. Derris uliginosa scheint dieses

1) WESELSKY u. BENEDIKT, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1158 (1876). — 2) L. MAC CULLOUGH, Amer. journ. pharm., 1890, p. 388. Über Glycyrrhizin noch TSCHIRCH, Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm., Bd. XXXVI, No. 18 (1898). Glycyrrhizinbestimmung: B. HAFNER, Zeitschr. österr. Apoth.-Ver., Bd. XXXVII, p. 542 (1899); Bd. XXXVIII, p. 241, 731 (1900). — 3) REINSCH, Berzelius' Jahresber., Bd. XXIII, p. 384 (1844). — 4) E. HOFFMANN, Dissert. Erlangen, 1890. — 5) REINSCH, l. c., p. 506; HLASIWETZ, Journ. prakt. Chem., Bd. LXV, p. 419 (1855). — 6) HLASIWETZ, l. c.; W. BÜLOW, Dissert. Dorpat, 1891; F. v. HEMMELMAYR, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 3538 (1900); Monatshefte Chem., Bd. XXIII, p. 134 (1902); Bd. XXIV, p. 132 (1903); Bd. XXV, p. 555 (1904). — 7) SCHULZE u. BARBIERI, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 2200 (1878). — 8) SCHUNCK u. MARCHLEWSKI, Lieb. Ann., Bd. CCLXXVIII, p. 352. — 9) SCHLAGDENHAUFFEN u. REEB, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 430. — 10) OTTOW, Chem. Centr., 1887, p. 802. — 11) F. v. MÜLLER u. RUMMEL, Zeitschr. allg. österr. Apoth.-Ver., Bd. XVIII, p. 81 (1880). — 12) W. v. SCHROEDER, Just bot. Jahresber., 1885, Bd. I, p. 55. — 13) K. GORTER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, p. 30, 321, 494 (1897). — 14) C. THOMSON, Dissert. Dorpat., 1882. — 15) M. GRESHOFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3537 (1890); Ber. pharm. Ges., Bd. IX, p. 214 (1899). — 16) J. F. POOL, Nederland. Pharm. Tijdschr., Bd. X, p. 18 (1898). — 17) H. VAN SILLEVOLDT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 595 (1899); Nederland. Tijdschr. Pharm., Bd. XI, p. 246 (1899).

Glykosid nach POWER[1]) nicht zu führen. Pachyrrizid in dem Samen von Pachyrrhizus angulatus Rich.; hellgrün, amorph: $C_{30}H_{24}O_{10}$ (GRESHOFF, SILLEVOLDT l. c.). Timboin, $C_{34}H_{32}O_{10}$, nach GRESHOFF in Derris negrensis Bth., auch in der Wurzel von Tephrosea toxicaria, ferner bei Sapindaceen gefunden: Serjania cuspidata und lethalis; Paullinia pinnata [PFAFF[2])]. Alle drei Glykoside scheinen nahe verwandte Stoffe darzustellen. Ferner gab GRESHOF an das Erythrinin von Erythrina Broteroi Hassk. und das Hypophorin aus E. subumbrans Hassk.

Hydrangin, ein von BONDURANT und SCHROETER[3]) für Hydrangea arborescens angegebenes kristallisierendes Glykosid $C_{34}H_{25}O_{11}$, dessen Lösungen in Alkalien Fluoreszenz zeigen. Hiervon ist nach SUEBERT[4]) das in der Wurzel von H. paniculata enthaltene Pseudohydrangin verschieden.

In der Rinde der Rabelaisia philippinensis (Rutaceae) fand PLUGGE[5]) ein toxisches Glykosid. Valdivin nach TANRET[6]), ein in den bitteren Früchten der Simaba valdivia Planch. (Simarubaceae) enthaltenes Glykosid $C_{18}H_{24}O_{10}$, dessen wässerige Lösungen stark schäumen; damit identisch ist das Cedrin LEWYS[7]) von Simaba Cedron Aubl. Samaderin, ein kristallinisches Glykosid aus dem Samen von Samadera indica [RIJN[8])]. Coriamyrtin in Früchten und Blättern der Coriaria myrtiflora: $C_{30}H_{36}O_{10}$, kristallisiert: RIBAN[9]). Karakin aus dem Samen von Corynocarpus laevigata: SKEY[10]). Aus demselben Anacardiaceensamen stellten EASTERFIELD und ASTON[11]) ein zweites Glykosid: Corynocarpin dar. Karakin ist $C_{15}H_{24}O_{15}N_3$(?). Celastrus-Glykosid, Celastrin in den Blättern von Celastrus obscurus: DRAGGENDORFF[12]). Evonymin in der Wurzelrinde von Evonymus atropurpurea, auch in der Astrinde vorhanden; bei Ev. europaea nicht gefunden. Wasserlöslich, kristallisierbar: PRESCOTT, ROMM, NAYLOR und CHAPELIN[13]). Vitisglykosid: ein glykosidischer gelber Farbstoff in herbstlichen Vitisblättern: SCHUNCK, KNECHT und MARCHLEWSKI[14]). Corchorin aus dem Samen von Corchorus capsularis, toxisch: TSUNO[15]). Tiliadin $C_{21}H_{32}O_2$, aus Blättern und Rinde von Tilia, vielleicht auch in Cirsium arvense enthalten; Spaltungsprodukte: Glykose und Tiliacetin: LATSCHINOW, BRÄUTIGAM[16]). Über das von NANNINGA[17]) aus Teeblättern gewonnene Glykosid ist noch nichts weiter bekannt geworden. Helianthemumglykosid von Hel. annuum: CRUTCHER[18]). Carposid aus den Blättern der Carica Papaya: VAN RIJN[19]). Eugeniaglykosid aus den Blättern der Eugenia Chekan: HÖHN[20]). Memecylon tinctorium

1) F. B. POWER, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 655, 779. — 2) F. PFAFF, Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 31 (1891). — 3) BONDURANT, Amer. journ. pharm., 1887, p. 123; SCHROETER, ibid., 1889, No. 3. — 4) A. SUEBERT, ibid., 1898, No. 11. Linin, $C_{23}H_{24}O_9$, Glykosid aus Linum catharticum: J. St. HILLS und W. P. WYNNE, Proc. chem. Soc., Vol. XXI, p. 74 (1905). — 5) P. C. PLUGGE, Archiv. de Pharmacodyn., 1896, Tome II, p. 537. — 6) TANRET, Compt. rend., Tome XCI, p. 886 (1880). — 7) LEWY, Compt. rend., Tome XXXII, p. 510. — 8) RIJN, Glykoside (1900), p. 272. — 9) RIBAN, Compt. rend., Tome LVII, p. 798; Tome LXIII, p. 680, 476. — 10) W. SKEY, Chem. News, Vol. XXVII, p. 190 (1873). — 11) T. H. EASTERFIELD u. B. C. ASTON, Proc. chem. soc., Vol. XIX, p. 191 (1903). — 12) DRAGGENDORFF, Arch. Pharm., Bd. CCXII, p. 97 (1878). — 13) PRESCOTT, Amer. journ. pharm. (4), Vol. L, p. 563; G. ROMM, Chem. Centr., 1885, p. 442; W. NAYLOR u. E. CHAPELIN, Pharm. journ. Tr., 1889, p. 273. — 14) E. SCHUNCK, KNECHT und MARCHLEWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 487 (1894). — 15) K. TSUNO, Monatshefte prakt. Tierheilkunde, Bd. VI, p. 455 (1895). — 16) LATSCHINOW, Chem. Centr., 1890, Bd. I, p. 429; W. BRÄUTIGAM, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 555, 561 (1900). — 17) W. NANNINGA, Kochs Jahresber. Gärungsorganism., Bd. XI, p. 389 (1900). — 18) CRUTCHER, Amer. journ. pharm., Vol. LX, p. 390 (1888). — 19) VAN RIJN, Arch. Pharm., 1897. — 20) J. HÖHN, Just bot. Jahresber., 1883, Bd. I, p. 96.

(Melastomaceae) enthält nach DRAGGENDORFF[1]) in den Blättern ein Glykosid. Aucubin aus den Samen der Aucuba japonica, kristallisierbar, durch Emulsin spaltbar: BOURQUELOT und HÉRISSEY[2]). Aucubin $C_{13}H_{19}O_8 + H_2O$ liefert bei der Hydrolyse Dextrose und Aucubigenin $C_7H_9O_3$. Araliin in der Rinde von Aralia spinosa: HOLDEN, LILLY[3]). Hederaglykosid: Aus Epheublättern gewann zuerst HARTSEN[4]) einen kristallisierbaren Stoff, Hederasäure [DAVIES[5])]. KINGZETT[6]) sprach sie als Glykosid an. VERNET[7]) gab dem Glykosid die Formel $C_{32}H_{54}O_{11}$, BLOCK[8]) der aus Epheusamen isolierten Substanz die Formel $C_{16}H_{26}O_4$. HOUDAS[9]) nennt die Substanz Hederin $C_{64}H_{104}O_{19}$ und gibt unter den Spaltungsprodukten Rhamnose an. Kellin aus dem Samen von Ammi visnaga: MUSTAPHA[10]). Osmorrhizaglykosid aus der Wurzel von Osmorrhiza longistylis Raf.: GREEN[11]). Sympetalae: Ericaceenglykoside: Ericolin weit verbreitet bei Ericaceen, in den Blättern von Ledum, Erica, Calluna, Rhododendron, Gaultheria, Epigaea [ROCHLEDER und SCHWARZ, OXLEY[12])]. Amorph: $C_{34}H_{56}O_{21}$. Sein Konstituent: Ericinol $C_{10}H_{16}O$ ist ein eigentümlich riechendes Oel. Rhododendrin in den Blättern von Rhodod. Chrysanthum: ARCHANGELSKI[13]). Kristallinisch: $C_{16}H_{22}O_7$. Liefert bei der Hydrolyse das kampferartige Rhododendrol $C_{10}H_{12}O_2$ und Zucker. Andromedotoxin oder Asebotoxin entdeckt von PLUGGE[14]) in den Blättern der Andr. polifolia und von EIJKMAN[15]) bei A. japonica. Es wurde von PLUGGE, ZAAYER, LASCHÉ, BOORSMA[16]) noch bei vielen anderen Ericaceen nachgewiesen: Azalea, Rhododendron ponticum und javanicum Reinw., Pernettya repens, ferner in Monotropa uniflora und in Kalmia. Gibt mit konz. H_2SO_4 Rotfärbung. Formel $C_{31}H_{51}O_{10}$. Asebotin $C_{24}H_{28}O_{12}$ nach EIJKMAN[17]) ein zweites Glykosid aus Andromeda japonica, dessen Spaltungsprodukte das kristallisierbare Asebogenin $C_{18}H_{18}O_7$ und Zucker sind. — Sapotaceen: Sapotin aus dem Samen von Achras Sapota: MICHAUD[18]); $C_{29}H_{52}O_{20}$, Spaltungsprodukt ist das amorphe Sapotiretin $C_{17}H_{32}O_{10}$. Mit Sapotin dürfte das von COTTON[19]) aus einer Sideroxylonart gewonnene Arganin identisch sein. Macleyin nannte SPIEGEL[20]) ein toxisches Glykosid aus dem Samen von Illipe Maccleyana: $C_{17}H_{32}O_{10}$.

Phillyrin, ein in mehreren Oleaceen gefundenes Glykosid: Phillyreaarten, Olea fragrans, Forsythia suspensa [BERTAGNINI, EIJKMAN[21])], wahr-

1) DRAGGENDORFF, Pharm. Ztg. f. Rußland, Bd. XXI, p. 232 (1882). — 2) BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 1441 (1902); Tome CXXXVIII, p. 1114 (1904); Ann. chim. phys. (8), Tome IV, p. 289 (1905). — 3) HOLDEN, Ber. chem. Gesellsch., Bd. XIV, p. 1112 (1881); J. K. LILLY, ibid., Bd. XV, p. 2746 (1882). — 4) HARTSEN, Arch. Pharm., Bd. III, p. 299 (1875). — 5) DAVIES, Pharm. journ. Tr. (3), Vol. VIII, p. 205 (1877). — 6) KINGZETT, ibid., p. 206. — 7) VERNET, Bull. soc. chim. (2), Tome XXXV, p. 231; Compt. rend., Tome XCII, p. 360 (1881). — 8) H. BLOCK, Arch. Pharm., Bd. CCXXVI, p. 953 (1888). — 9) HOUDAS, Compt. rend., Tome CXXVIII, p. 1463 (1899). — 10) J. MUSTAPHA, Compt. rend., Tome LXXXIX, p. 442 (1879). — 11) H. J. GREEN, Amer. journ. pharm., Vol. LIV, p. 149 (1882). — 12) ROCHLEDER u. SCHWARZ, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. IX, p. 308 (1852); J. OXLEY, Just bot. Jahresber., 1873, p. 290. Auch THAL, Dissert. Dorpat 1883. Vgl. auch A. KANGER, Chem.-Ztg., Bd. XXVII, p. 794 (1903). — 13) ARCHANGELSKI, Arch. exp. Pathol., Bd. XLVI, p. 313 (1901). — 14) P. C. PLUGGE, Arch. Pharm., Bd. CCXXI, p. 1, 813 (1883). — 15) J. F. EIJKMAN, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 86 (1883). — 16) PLUGGE, Arch. Pharm., Bd. XXII, p. 905 (1884); Bd. CCXXIX, p. 552 (1891); DE ZAAYER u. PLUGGE, Pflüg. Arch., Bd. XL, p. 480 (1887); J. M. LASCHÉ, Just bot. Jahresber., 1889, Bd. I, p. 370; BOORSMA, Mededeel. s'Lands Plantentuin, Bd. XXXI, (1900). — 17) EIJKMAN, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 2769 (1883). — 18) G. MICHAUD, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 283; Chem. Centr., 1892, Bd. I, p. 207. — 19) COTTON, Journ. Pharm., cit. bei RIJN, Glykoside (1900), p. 351. — 20) L. SPIEGEL, Chem.-Ztg., Bd. XX, p. 970 (1896). — 21) N., BER-

scheinlich $C_{26}H_{32}O_{11}$. Sein Spaltungsprodukt Phillygenin $C_{20}H_{22}O_6$ steht vielleicht zum Coniferylalkohol in Beziehungen; bei der trockenen Destillation liefert es Eugenol und Vanillin. Ibotin aus den Samen von Ligustrum Ibotu: G. MARTIN[1]). Chionanthin in Stamm- und Wurzelrinde von Chionanthus virginica, $C_{22}H_{28}O_{19}$, ist nach W. v. SCHULZ[2]) ein saponinartiges Glykosid. Loganin in der Fruchtpulpa von Strychnos nux vomica: DUNSTAN und SHORT[3]): $C_{26}H_{36}O_{14}$ oder $C_{25}H_{34}O_{14}$, gibt eine purpurrote H_2SO_4-Reaktion, kristallisierbar. Von Gentianaceen: Menyanthin aus den grünen Teilen der Menyanthes trifoliata, amorph, $C_{33}H_{50}O_{14}$; Spaltungsprodukt Menyanthol $(C_7H_{11}O_2)x$, aromatisch riechend, Phenol- und Aldehydcharakter [LUDWIG und KROMAYER[4])]. Erythrocentaurin aus Erythraea Centaurium und Sabattia vulgaris, $C_{27}H_{24}O_8$: LENDRICH[5]). Gentiopikrin aus dem Rhizom von Gentiana lutea, KROMAYER, BOURQUELOT[6]); kristallisierend: $C_{20}H_{30}O_{12}$. Spaltungsprodukt ist das amorphe Gentiogenin $C_{14}H_{16}O_5$.

Apocynaceen. Strophantin, das durch HARDY und GALLOIS[7]) aufgefundene kristallisierbare Glykosid der Samen von Strophantus hispidus, Kombé u. a. findet sich auch in der Wurzelrinde und anderen Organen der Strophantusarten (FRASER, KARSTEN[8]); in den Samen nach DUMAS[9]) etwa 5—6 Proz. DUBIGADOUX und DURIEU[10]) wollen Strophantin auch im Milchsafte des Nerium Oleander von Algier gefunden haben. Über die Eigenschaften des Strophantin berichteten ARNAUD, KOHN und KULISCH, sowie FEIST[11]). Die erstgenannten Forscher gaben ihm die Formel $C_{31}H_{48}O_{12}$, FEIST jedoch $C_{32}H_{48}O_{16}$. Auch bezüglich des bei der Spaltung entstehenden Zuckers ist eine sichere Meinung bisher nicht erzielt worden; das Strophantidin $C_{28}H_{40}O_6$, (KOHN und KULISCH l. c.) der Zuckerpaarling im Strophantin, gibt bei der Oxydation mit Chromsäure Benzoësäure. Nach FEIST gibt es noch ein zweites Strophanthusglykosid, das Pseudostrophantin $C_{38}H_{58}O_{15}$, welches auch andere Spaltungsprodukte als das Strophantin liefern soll. Ouabain, von ARNAUD[12]) aus dem Holze der Acocanthera Ouabaio Cathel. dargestellt, soll außerdem im Samen von Strophantus glaber (= gratus Franch.) vorkommen: $C_{30}H_{46}O_{12}$, kristallisierbar; bei der Hydrolyse soll Rhamnose entstehen. Damit identisch ist das von THOMS und MANNICH[13]) dargestellte „g-Strophantin". Lecoin wurde von FRASER und TILLIE[14]) ein

ZELIUS Jahresber., Bd. XVII, p. 306 (1838); C. BERTAGNINI, Lieb. Ann., Bd. XCII, p. 109 (1854); J. F. EIJKMAN, Rec. trav. chim. P.-B., Tome V, p. 127; Chem. Centr., 1886, p. 722.

1) G. MARTIN, Arch. Pharm., Bd. CCXIII, p. 338 (1878). — 2) W. v. SCHULZ, Arbeiten pharm. Inst. Dorpat, Bd. XIV, p. 113 (1896). — 3) W. R. DUNSTAN u. F. W. SHORT, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, Ref. p. 359 (1884). — 4) LUDWIG u. KROMAYER, Arch. Pharm., Bd. CVIII, p. 263 (1861). — 5) K. LENDRICH, ibid., 1892, p. 48. — 6) KROMAYER, ibid., Bd. CX, p. 27; BOURQUELOT u. HÉRISSEY, Compt. rend., Tome CXXXI, p. 113 (1900). — 7) E. HARDY u. N. GALLOIS, Compt. rend., Tome LXXXIV, p. 261 (1877); Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 492 (1877). — 8) T. R. FRASER, Pharm. journ. Tr., Vol. XIX, p. 660 (1889); W. KARSTEN, Ber. pharm. Ges., Bd. XII, p. 241 (1902). — 9) V. DUMAS, Just bot. Jahresber., 1895, Bd. II, p. 378. — 10) DUBIGADOUX u. DURIEU, Journ. Pharm., 1898, No. 10. — 11) ARNAUD, Compt. rend., Tome CVII, p. 179 (1888); L. KOHN u. V. KULISCH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 514 (1898); Monatshefte Chem., Bd. XIX, p. 385 (1898); F. FEIST, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 534; Bd. XXXIII, p. 2063 (1900). — 12) ARNAUD, Compt. rend., Tome CVII, p. 1011 (1888); ibid., p. 1162; Tome CXXVI, p. 346, 1208 (1898); LEWIN, Virch. Arch., Bd. CXXXIV, p. 231 (1893). — 13) H. THOMS, Ber. pharm. Ges., Bd. XIV, p. 104 (1904). Auch das von BRIEGER [Deutsche med. Wochenschr., Bd. XXV, No. 39 (1899)] untersuchte „Wakambapfeilgift" gehört vielleicht hierher; L. BRIEGER u. M. KRAUSE, Zeitschr. exper. Pathol., Bd. I, p. 93 (1905). — 14) R. TH. FRASER u. TILLIE, Pharm. journ. Tr., 1895—96, p. 76.

Glykosid der Acocanth. Deflersii genannt. Ein Homologon zum Ouabain ist nach FAUST[1]) das Acocantherin, ein aus Acoc. abyssinica stammendes Glykosid $C_{32}H_{50}O_{12}$, welches als Dimethylouabain anzusehen ist. Auch dieses ergibt bei der Hydrolyse Rhamnose. BRIEGER und DIESSELHORST[2]) isolierten noch ein weiteres angeblich von Acocanthera abyssynica stammendes Glykosid aus dem „Schaschi"-Pfeilgift: $C_{29}H_{44}O_{13}$, welches sie Abyssinin nannten. Ähnlich dürfte auch das Carissin sein, welches BANCROFT[3]) von Carissa ovata var. stolonifera Bail. angab; nach MAIDEN und SMITH[4]) findet es sich in der Rinde dieses Baumes. Nach BOORSMA sind glykosidführende Pflanzen außer in der Gattung Carissa noch unter den Arten von Vallaris, Pottsia, Aganosma, Kickxia; ferner sind Allamanda cathartica L. und Willoughbya firma hier zu nennen. Die Glykoside von Nerium Oleander, mit welchen sich zuerst LUKOWSKY, sowie BETELLI[5]) befaßten, hat SCHMIEDEBERG[6]) aufgeklärt. Das Hauptglykosid ist das Oleandrin, welches von dem digitaleinartigen Neriin und dem Neriantin begleitet wird. In der Rinde von Nerium gab später PIESZCZEK[7]) noch das kristallisierende Rosaginin außer Neriin an. Genauere chemische Untersuchungen über diese Stoffe stehen noch aus. Bei Nerium odorum Sol. fand GREENISH[8]) in Stamm und Wurzelrinde zwei Glykoside, das Neriodorin und Neriodorein; SCHMIEDEBERG hält dieselben für identisch mit Oleandrin und Neriin. BOSE[9]) gab noch ein drittes Glykosid: Karabin $C_{21}H_{49}O_6$ an, welches wie die beiden anderen saponinartigen Charakter haben soll. Aus Apocynum cannabinum isolierte SCHMIEDEBERG[10]) das wasserlösliche Glykosid Apocynein neben dem nicht glykosidischen Apocynin. In der Rinde der Plumiera acutifolia Poir. kommt das kristallisierbare Glykosid Plumierid vor: MERCK, BOORSMA, FRANCHIMONT[11]). Vielleicht identisch damit ist das von PECKOLT[12]) angegebene Agoniadin aus Plum. lancifolia. In den Samen von Cerbera Odollam Gärtn. ist das kristallisierbare Cerberid enthalten, nach PLUGGE[13]) $C_{27}H_{40}O_8$, entdeckt von DE VRIJ[14]); sein Spaltungsprodukt ist das Cerberetin $C_{19}H_{26}O_4$. GRESHOFF unterscheidet noch ein Odollin. Nach PLUGGE ist mit Cerberid isomer das Tanghinin aus Tanghinia venenifera. Da aber diese Pflanze meist mit Cerbera Odollam verwechselt worden zu sein scheint, dürften möglicherweise beide Glykoside das Cerberid betreffen. Die Samen von Thevetia neriifolia Juss. enthalten nach DE VRIJ[15]) das kristallisierende Thevetin. WARDEN[16]) ermittelte noch ein zweites Glykosid daraus. Von Thevetia

1) E. S. FAUST, Arch. exp. Path., Bd. XLVIII, p. 272; Bd. XLIX, p. 446 (1903). — 2) L. BRIEGER u. G. DIESSELHORST, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 425; Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 1139. — 3) T. L. BANCROFT, Pharm. journ. Tr. (3), Vol. XXV, p. 253 (1894/95). — 4) MAIDEN u. SMITH, Just bot. Jahresber., 1896, Bd. II, p. 473. — 5) LUKOWSKY, Journ. Pharm. (3), Bd. XLVI, p. 397 (1861); BETELLI, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1197 (1875); E. FINOCCHI, ibid., Bd. XIV, p. 2602 (1881). — 6) O. SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Path., Bd. XVI, p. 149 (1882); Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 253 (1883). — 7) E. PIESZCZEK, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 352 (1890). — 8) H. GREENISH, Pharm. journ. Tr., 1881, p. 873; 1883, p. 289. — 9) R. C. BOSE, Proc. chem. soc., Vol. XVII, p. 92 (1901). — 10) O. SCHMIEDEBERG, l. c. — 11) MERCK, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 561; BOORSMA, Meded. s'Lands Plantentuin, 1894, Bd. XIII, p. 11; A. FRANCHIMONT, Chem. Centr., 1899, Bd. II, p. 879; 1901, Bd. I, p. 784. — 12) PECKOLT, Arch. Pharm., Bd. CXCII, p. 34 (1870). — 13) P. C. PLUGGE, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 10 (1892); Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 426. — 14) DE VRIJ, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 1864; GRESHOFF, Verslag s'Lands Plantentuin, 1890, p. 70; 1898, p. 131; Ber. chem. Ges., Bd. XXIII. p. 3537 (1890). — 15) DE VRIJ, Pharm. journ. Tr., 1881, p. 457. — 16) C. J. H. WARDEN, Pharm. Journ., 1882, p. 42.

Iccotli A. DC. gewann HERRARA[1]) das Thevetosin. Endlich werden mehrere Glykoside aus den Blättern von Urechites suberecta Müll. Argov. angegeben; BOWREY[2]) führt an Urechitin $C_{28}H_{42}O_8$, Urechitoxin $C_{13}H_{20}O_5$; letzteres dürfte aber ein Spaltungsprodukt des Urechitins sein. Urechitin gibt eine rotviolette Reaktion mit H_2SO_4.

Auch die Asclepiadeen sind eine an Glykosiden reiche Pflanzenfamilie. Ob es der Milchsaft ist, welcher als Hauptsitz dieser meist toxisch wirkenden Substanzen anzusehen ist, oder ob das Parenchym der Rinde, des Samens etc. diese Glykoside diffus verteilt enthält, ist ebenso wie bei den Apocyneen noch nicht näher festgestellt. Periploca graeca enthält ein Glykosid, welches LEMANN und BURSCHINSKI[3]) als Periplocin beschrieben: $C_{30}H_{48}O_{12}$. Seine Eigenschaften studierte LEHMANN[4]) genauer. Es kristallisiert, gibt eine blaue H_2SO_4-Reaktion; bei der Hydrolyse liefert es Glykose und Periplogenin $C_{24}H_{34}O_5$. Asclepiadin ist nach GRAM[5]) das Glykosid der Asclepias curassavica und des Vincetoxicum officinale; vielleicht ist das im Milchsafte der erstgenannten Pflanze enthaltene Asclepion $C_{20}H_{34}O_3$ ein Spaltungsprodukt dieses Glykosides. TANRET[6]) gab aus der Wurzel der Asclepias ein mit Glycyrrhizin isomeres Glykosid: Vincetoxin an. Die Rinde von Gonolobus Condurango Trian. untersuchten VULPIUS, JUKNA und CARRARA[7]); die Glykoside hieraus, von denen vielleicht zwei zu unterscheiden sind, sind noch ungenügend gekannt. Condurangin soll der Zusammensetzung $C_{20}H_{32}O_6$ entsprechen. Von den Blättern einiger Gymnemaarten gab HOOPER[8]) die glykosidische Gymnemasäure $C_{32}H_{55}O_{12}$ an. Ein Glykosid aus der Wurzel von Menabea venenata Baill. beschrieb CAMUS[9]). Sarcolobid ist nach GRESHOFF ein toxisches Glykosid aus der Innenrinde von Sarcolobus narcoticus Span. Glykoside für Dregeaarten wurden angegeben von GRESHOFF für D. volubilis (Wattakaka), von KARSTEN[10]) aus den Samen der Dr. rubicunda K. Sch.; letzteres hat die Zusammensetzung $C_{19}H_{30}O_{10}$ oder $C_{28}H_{38}O_{12}$. GRESHOFF führt endlich auch in der Liste der Glykoside enthaltenden Asclepiadeen Arten von Bidaria (Sektion von Gymnema), Tetragonocarpus (zu Marsdenia) und Symphysocarpus (Heterostemma) an.

Tubifloren. Zunächst die Glykoside der Convolvulaceen. Dieselben sind wohl Inhaltsstoffe der Sekretbehälter und nicht diffus in den Geweben verbreitet. Am längsten gekannt ist das Glykosid der Knollen von Ipomoea Purga, von KAYSER[11]) als Rhodeoretin, von MAYER[12]) als Convolvulin bezeichnet. Über die Reaktionen dieses nur amorph bekannten Glykosides sind die Angaben von STEVENSON[13]), über den Nach-

1) HERRARA, Pharm. Journ., 1877, p. 854. — 2) J. BOWREY, Chem. News, Vol. XXXVII, p. 166 (1878). — 3) E. A. LEMANN u. P. W. BURSCHINSKI, Just bot. Jahresber., 1896, Bd. II, p. 473. — 4) E. LEHMANN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, p. 163 (1897). — 5) CHR. GRAM, Arch. exp. Path., Bd. XIX, p. 389 (1885); LIST, Lieb. Ann., Bd. LXIX, p. 125 (1849); FENEULLE, Journ. pharm. chim. (2), Tome XI, p. 305 (1845). — 6) CH. TANRET, Compt. rend., Tome C, p. 277 (1885). — 7) G. VULPIUS, Arch. Pharm., Bd. CCXXIII, p. 299 (1885); G. JUKNA, Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 643; G. CARRARA, Gazz. chim. ital., Vol. XXII (I), p. 236, (1892). — 8) D. HOOPER, Chem. News, Vol. LIX, p. 159 (1889); Chem. Centr., 1887, p. 800; 1889, Bd. I, p. 632. Vgl. hierzu F. B. POWER u. FR. TUTIN, Pharm. Journ. (4), Bd. XIX, p. 234 (1904). — 9) L. CAMUS, Compt. rend. soc. biol., Tome LV, p. 115 (1903). — 10) W. KARSTEN, Ber. pharm. Ges, Bd. XII, p. 245 (1902). — 11) G. A. KAYSER, Lieb. Ann., Bd. LI, p. 81 (1844); HUME, Schweigg. Journ., Bd. XLIII, p. 481 (1825); BUCHNER u. HERBERGER, Berzelius' Jahresber., Bd. XII, p. 243 (1833). — 12) W. MAYER, Lieb. Ann., Bd. LXXXIII, p. 121 (1852), Bd. XCV, p. 129 (1855). — 13) A. F. STEVENSON, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 1998 (1880).

weis jene von DRAGGENDORFF[1]) zu vergleichen. Die Formel steht noch nicht fest. KROMER[2]) nahm $C_{61}H_{108}O_{27}$ an; TAVERNE[3]) $C_{32}H_{62}O_{16}$, HOEHNEL[4]) leitet aus einigen Derivaten des Glykosides die Formel $C_{54}H_{96}O_{27}$ für dasselbe ab. Bei der Hydrolyse des Convolvulins entstehen nach VOTOCEK[5]) neben Glukose zwei Methylpentosen: Rhodeose und Isorhodeose. Die Rhodeose ist, wie MÜTHER und TOLLENS[6]) in Bestätigung der Ansicht von VOTOCEK fanden, eine als optischer Antipode der Fukose aufzufassende Methylpentose. Das Convolvulinol, der Paarling dieser Zuckerarten, wird von TAVERNE für Oxypentadecylsäure der Form

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! CH-CHOH-C_9H_{18}-COOH$$

erklärt. Das Glykosid von Convolvulus orizabensi s(„Stipites Jalapae") und des Milchsaftes von Convolvulus Scammonia, zuerst von JOHNSTON[7]) dargestellt, ist das Jalapin. SPIRGATIS[8]) erkannte die Identität der Stoffe aus den Stipites Jalapae und dem Skammonium. Mit diesem Glykosid befaßten sich POLECK, KROMER, MAISCH und andere Forscher[9]). Das Glykosid ist dem Convolvulin offenbar nahestehend. KROMER faßt es als Trimethyl-äthylester der Jalapinsäure: $C_{34}H_{63}(C_5H_9O)_3O_{20}$ auf. Die Jalapinsäure $C_{34}H_{66}O_{20}$ ist als Glykosidojalapinolsäure anzusehen. Jalapinolsäure soll eine Oxyhexadecylsäure $C_{16}H_{32}O_3$ sein:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!>\! CH \cdot CHOH \cdot C_{10}H_{20} \cdot COOH$$

Bei der Hydrolyse des Jalapins entsteht α-Methyl-β-oxybuttersäure. Bei der trockenen Destillation erhält man Essigsäure, Tiglinsäure und angeblich Palmitinsäure [KLIMENKO und BANTALIN[10]). REQUIER[11]) gibt der Skammonolsäure die Formel $C_{16}H_{30}O_3$. Das Glykosid der Wurzel von Ipomoea Turpethum, Turpethin, hat dieselbe Zusammensetzung wie das Jalapin [KROMER[12])]; die mit Baryt daraus zu erhaltende Turpethinsäure ist der Jalapinsäure isomer, doch zeigt sie optische Differenzen. Ipomoein, das Glykosid der Wurzel von Ip. pandurata: MANZ, KROMER[13]); es gibt, mit $Ba(OH)_2$ gekocht, Methylcrotonsäure und Ipomoeinsäure $C_{34}H_{62}O_{18}$. Letztere liefert hydrolysiert Zucker, Ipomoeol-

1) G. DRAGGENDORFF, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. I, p. 192. Über quantitative Verhältnisse: G. WEIGEL, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 1450. — 2) KROMER, Naturforsch. Ges. Dorpat, Bd. X, p. 300 (1892—94). — 3) H. J. TAVERNE, Rec. trav. chim., Tome XIII, p. 187 (1894). — 4) M. HOEHNEL, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 647 (1896). — 5) E. VOTOCEK, Chemik.-Ztg., Repert. 1900, p. 71; Chem. Centr., 1904, Bd. I, p. 581. — 6) A. MÜTHER u. B. TOLLENS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 306 (1904). — 7) JOHNSTON, Phil. Trans., 1840, p. 342. — 8) SPIRGATIS, Lieb. Ann., Bd. CXVI, p. 289. — 9) TH. POLECK u. SAMELSON, Just bot. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 132; Chem. Centr., 1892, Bd. II, p. 786; Arch. Pharm., Bd. CCXXXII, p. 315 (1894); N. KROMER, Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 33, 310; 1894, Bd. I, p. 634; Zeitschr. österr. Apothek.-Ver., Bd. XLIX, p. 418 (1895); Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 373 (1901); J. MAISCH, Amer. journ. pharm. (4), Vol. XVIII, p. 321 (1887); STEVENSON, l. c.; KINGZETT u. FARRIES, Pharm. journ. Tr. (3), Vol. VIII, p. 249 (1877); PERRET, Bull. soc. chim., Tome XXVIII, p. 522; SPIRGATIS, Chem. Centr., 1894, Bd. I, p. 1154; Arch. Pharm., Bd. XLIX, p. 418, 482 (1895). — 10) E. KLIMENKO u. J. BANTALIN, Chem. Centr., 1893, Bd. II, p. 489. — 11) P. REQUIER, Journ. pharm. chim. (6), Tome XX, p. 148 (1904). Der Zuckerpaarling ist nach R. VOTOČEK und VONDRAČEK, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 4615 (1904), Rhodeose, vielleicht auch Isorhodeose. — 12) N. KROMER, Chem. Centr., 1892; Zeitschr. österr. Apoth.-Ver., Bd. XLIX, p. 479 (1895); SPIRGATIS, Journ. prakt. Chem., Bd. XCII, p. 97. — 13) C. MANZ, Amer. journ. pharm., Vol. LIII, p. 385 (1881); KROMER, Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 427.

säure und β-Methylcrotonsäure. Tampicin, das durch SPIRGATIS[1]) beschriebene Glykosid der Ipom. stimulans, steht dem Convolvulin sehr nahe. Das in den Samen von Pharbitis Nil vorkommende Glykosid ist nach KROMER[2]) anscheinend mit Convolvulin isomer, jedoch damit nicht identisch. Die Convolvulaceenglykoside sind wahrscheinlich nicht einfache Säureanhydride, sondern glykosidische Laktone. Cuscutin ist ein von BARBEY[3]) aus Cuscuta Epithymum angegebenes, nicht genauer bekanntes Glykosid.

Boragaceae: GRESHOFF (1898) gab von javanischen Ehretia- und Cordiaarten Glykoside an. Labiatae: Orthosiphonin, ein von ITALLIE[4]) aus den Blättern von Orthosiphon stamineus Bth. gewonnenes kristallisierendes Glykosid. Teucrin, $C_{21}H_{24}O_{11}$, aus dem Kraute von Teucrium fruticans von OGLIALORO[5]) dargestellt, gelb gefärbt, kristallisierend, gibt, mit HNO_3 oxydiert, Anissäure. Das Marubiin, aus Marubium vulgare, ist nach MATUSOW[6]) kein Glykosid. Solanaceae: Dulcamarin, ein N-freies Glykosid aus den Stengeln von Solanum Dulcamara; $C_{22}H_{34}O_{10}$ [GEISSLER[7])]. Hyoscipikrin soll nach HÖHN[8]) ein in Hyoscyamus enthaltenes Glykosid sein.

Scrophulariaceae: Mit den Stoffen aus Gratiola officinalis befaßte sich schon VAUQUELIN[9]). MARCHAND[10]) isolierte zuerst das Gratiolin, welches WALZ[11]) als Glykosid erkannte. Die neueren Untersuchungen von RETZLAFF[12]) haben bestätigt, daß das Gratiolin $C_{49}H_{70}O_{15}$ ein Diglukosid ist, welches bei der Säurehydrolyse zunächst in Zucker und das glykosidische Gratioligenin $C_{37}H_{60}O_{10}$ zerfällt; letzteres liefert im weiteren Verlaufe der Hydrolyse Glukose und Gratiogenin $C_{31}H_{50}O_5$. Die von WALZ außerdem angegebenen Substanzen, Gratiolosin und Gratiolakrin wurden nicht wiedergefunden; hingegen haben IMBERT und PAICHÈRE[13]) neuestens als Gratiolinin eine zweite Substanz aus Gratiola angegeben. Curangin, in allen Teilen von Curanga amara Juss. enthalten: $C_{48}H_{77}O_{20}$, liefert bei der Spaltung Curangenin $C_{30}H_{47}O_7$ und Rhamnose [BOORSMA[14])]. Samen und Blätter der meisten Digitalisarten enthalten toxische Glykoside, welche schon das Interesse der älteren Chemiker erregten[15]); vor allem ist Dig. purpurea untersucht worden. GOLDENBERG[16]) fand die Samen von Dig. ferruginea noch glykosidreicher. Eine charakteristische und empfindliche Reaktion für die Digitalisglykoside gab LAFON[17]), ferner KILIANI und MUNKERT[18]) an: wird eine

1) SPIRGATIS, Neu. Rep. Pharm., Bd. XIX, p. 452 (1870). — 2) KROMER, Zeitschr. allgem. österr. Apothek.-Ver., Bd. XXXIV, p. 349 (1896); Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 459 (1896). — 3) G. BARBEY, Journ. pharm. chim. (6), Tome II, p. 107 (1895). — 4) VAN ITALLIE, Amer. journ. pharm. (4), Vol. XVIII, p. 80 (1887). — 5) A. OGLIALORO, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 296 (1879). — 6) H. MATUSOW, Amer. journ. pharm., Vol. LXIX, No. 4 (1897). Frühere Lit. bei HUSEMANN-HILGER, l. c., p. 1252. — 7) E. GEISSLER, Arch. Pharm. (3), Bd. VII, p. 289 (1875). — 8) HÖHN, ibid. (2), Bd. CXLI, p. 215. — 9) VAUQUELIN, Ann. de chim., Tome LXXII, p. 191 (1809). — 10) E. MARCHAND, Journ. chim. médic., 1845, p. 357; Berzelius' Jahresber., Bd. XXVI, p. 725 (1847). — 11) WALZ, Jahrb. Pharm., Bd. XIV, p. 4. — 12) F. RETZLAFF, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 561 (1902). — 13) IMBERT u. PAICHÈRE, Just bot. Jahresber., 1902, Bd. II, p. 31. — 14) S. E. BOORSMA, Mededeel. s'Lands Plantentuin, Bd. XXXI (1900); Neederl. Tijdschr. Pharm., Bd. XI, p. 303, 366 (1899). — 15) Vgl. LE ROYER, Schweigg. Journ., Bd. XLII, p. 110 (1824); HOMOLLE, Berzelius' Jahresber., Bd. XXVI, p. 720 (1847); NATIVELLE, ibid., p. 724; KOSMANN, ibid., Bd. XXVII, p. 479 (1848); WALZ, ibid., Bd. XXVIII, p. 422. — 16) GOLDENBERG, Just bot. Jahresber., 1894, Bd. II, p. 400. — 17) PH. LAFON, Compt. rend., Tome C, p. 1463 (1885). — 18) H. KILIANI u. MUNKERT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 273 (1896).

Digitalisglykoside enthaltende Probe mit gleichen Teilen H_2SO_4 und Alkohol erwärmt und verdünnte $FeCl_3$-Lösung hinzugefügt, so entsteht eine grünblaue Färbung. Die GRANDEAUsche Reaktion besteht in einer purpurroten Färbung mit Bromwasser und konz. H_2SO_4, die TRAPPsche Probe in der Grünfärbung von Phosphormolybdänsäure beim Erhitzen. Kristallinische Glykosidpräparate aus Digitalis stellte schon NATIVELLE, in neuerer Zeit SCHMIEDEBERG [1]), sowie ARNAUD [2]) dar. SCHMIEDEBERG meinte zwei wasserlösliche (Digitonin und Digitalein) und zwei wasserunlösliche Glykoside (Digitalin und Digitoxin) unterscheiden zu können; hiervon war nur das Digitoxin kristallisiert erhalten worden. Wesentliche Fortschritte erzielte in der chemischen Aufklärung dieser Stoffe KILIANI [3]). Nach diesem Forscher ist das Glykosidgemisch der Samen von jenem in den Digitalisblättern verschieden. Aus den Samen wurde gewonnen: 1. Digitonin $C_{27}H_{44}O_{13}$, kristallisierbar, in Wasser wenig löslich. Durch Emulsin wird es nicht gespalten. Bei der Säurehydrolyse entstehen: Digitogenin nach EDINGER [4]) 2 ($C_{15}H_{24}O_3$), Traubenzucker und Galaktose. 2. Digitalin $C_{35}H_{56}O_{14}$, gibt bei der Hydrolyse Digitaligenin $C_{23}H_{32}O_3$, Traubenzucker und Digitalose $C_7H_{14}O_5$. Digitaligenin hängt mit Digitoxigenin zusammen. 3. enthalten Samen und Blätter in geringer Menge das wasserlösliche Digitalein. Aus den Blättern gewann KILIANI ebenfalls das Digitoxin, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $C_{34}H_{54}O_{11}$; es liefert bei der Hydrolyse Digitoxigenin $C_{22}H_{32}O_4$ und einen eigentümlichen Zucker; Digitoxose, vielleicht $C_6H_{12}O_4$. Digitoxin fehlt den Samen nach KILIANI, hingegen ist in denselben Digitoxigenin vorhanden. Mit eisenhaltiger H_2SO_4 gibt das Digitoxin eine braunrote Lösung, Digitoxigenin eine eigenartige rote Färbung mit Fluoreszenz. Bei Anwendung Fe-haltigen Eisessigs mit H_2SO_4 zu gleichen Teilen gibt nur Digitoxin eine blaue Färbung, welche also durch die Digitoxose bedingt ist [KELLER [5])]. Die Digitoxose ist ein aliphatischer Ketonzucker, welcher eine CH_3-Gruppe enthält. Digitophyllin ist nach KILIANI ein zweites kristallisierbares Glykosid der Digitalisblätter, vielleicht $C_{32}H_{52}O_{10}$. KELLER, sowie CLOËTTA [6]) glauben im Gegensatze zu KILIANI, daß die Samen wie Blätter alle Glykoside enthalten. —

Rhinanthin, ein bei verschiedenen Rhinanthus, Melampyrum, Odontites, Pedicularisarten in den Samen vorkommendes Glykosid [LUDWIG [7])], ist nach PHIPSON [8]) mit dem Glykosid von Antirrhinum majus identisch, vielleicht auch mit einem Stoffe aus Linaria vulgaris. Der Alkoholauszug von Rhinanthus färbt sich mit HCl grün. Die Zusammensetzung $C_{64}H_{56}O_{40}$ ist unsicher. Catalpin, ein von CLAASSEN [9]) angegebener glykosidischer Bitterstoff aus Rinde und Früchten von Catalpa bigno-

1) O. SCHMIEDEBERG, Arch. exp. Path., Bd. XVI, p. 149 (1883). — 2) ARNAUD, Compt. rend., Tome CIX, p. 679, 701 (1889). — 3) KILIANI, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 1555 (1890); Bd. XXIV, p. 331 (1891); Bd. XXXI, p. 2454 (1898); Bd. XXXII, p. 2201 (1899); Bd. XXXIV, p. 3562 (1901); Arch. Pharm., Bd. CCXXX, p. 250 (1892); Bd. CCXXXI, p. 460 (1893); Bd. CCXXXII, p. 334; Bd. CCXXXIII, p. 299, 311, 698 (1895); Bd. CCXXXIV, p. 273, 481 (1896); Bd. CCXXXV, p. 425, 458 (1897); Bd. CCXXXVII, p. 466 (1899); Bd. CCXLIII, p. 5 (1905); H. ZIEGENBEIN, ibid., Bd. CCXL, p. 454 (1902) — 4) A. EDINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 329 (1899). — 5) C. KELLER, Ber. pharm. Ges., 1895, p. 275. Vgl. auch R. H. LAVERMAN, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 1252. — 6) KELLER, Wertbestimmung von Drogen, Dissert. Zürich, 1897; M. CLOËTTA, Arch. exp. Path., Bd. XLI, p. 421 (1898); Bd. XLV, p. 435 (1901). — 7) LUDWIG, Arch. Pharm., Bd. CXXXVI, p. 64; Bd. CXLII, p. 199 (1868). — 8) T. L. PHIPSON, Chem. News, Vol. LVIII, p. 90 (1888). Auch C. HARTWICH, Arch. Pharm., Bd. CCXVII, p. 289 (1880). — 9) E. CLAASSEN, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, Ref. p. 894 (1888).

nioides. PECKOLT[1]) isolierte aus den Blättern von Sparattosperma leucantha Mart. das kristallisierende Sparattospermin $C_{19}H_{24}O_{10}$. Globularin aus den Blättern von Globularia vulgaris und Alypum: $C_{15}H_{20}O_8$: HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN[2]). Das Spaltungsprodukt Globularetin C_9H_6O soll beim Kochen mit Alkalien Zimtsäure liefern.

Rubiaceenglykoside: Cephalanthin $C_{22}H_{34}O_6$ neben Saponin nach MOHRBERG[3]) in Cephalanthus occidentalis. Chinovin aus der Rinde der Ladenbergia- und Cinchonaarten schon seit den älteren Zeiten bekannt [1821, PELLETIER und CAVENTOU[4])], ist auch im Rhizom von Potentilla Tormentilla und bei Esenbeckia febrifuga (Rutaceae) beobachtet. Es gibt zwei isomere Chinovine der Zusammensetzung $C_{30}H_{48}O_8$ oder $C_{38}H_{62}O_{11}$. Bei der Hydrolyse entsteht Chinovose, eine Methylpentose [FISCHER und LIEBERMANN[5])] und Chinovasäure $C_{32}H_{48}O_6$. Letztere kommt neben dem Glykosid auch frei in den erwähnten Pflanzen vor. In der Rinde von Pinckneya pubens Mchx. fand NAUDIN[6]) ein der Kaffeegerbsäure ähnliches kristallisierendes Glykosid. Als Danain $C_{14}H_{14}O_5$ beschrieben HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN[7]) ein Glykosid aus der Wurzel von Danais fragrans. Caincin ist das von PELLETIER und CAVENTOU[8]) entdeckte kristallisierbare Glykosid aus der Rinde der Wurzel von Chiococca anguifuga Mart. und racemosa Jacq.; in neuerer Zeit wurde es anscheinend selten untersucht. Zusammensetzung soll sein $C_{40}H_{64}O_{18}$. Aus den Beeren von Lonicera Xylosteum gab HÜBSCHMANN[9]) das kristallisierende Xylostein an. Als glykosidhaltige Rubiaceen führt GRESHOFF endlich noch an: Exostemma longiflora R. u. Sch. Stylocoryne, Coelospermum- und Eriostomaarten.

Cucurbitaceen: Colocynthin aus den Früchten von Citrullus Colocynthis, schon durch VAUQUELIN, HERBERGER und WALZ[10]) untersucht, wurde aber von DYMOCK und WARDEN[11]) auch aus Luffafrüchten erhalten. Während HENKE[12]) die Glykosidnatur dieser Substanz bezweifelt hatte, handelt es sich nach SPEIDEL[13]) wirklich um ein ausgesprochenes Glykosid der Formel $C_{98}H_{140}O_{43}$, dessen Spaltungsprodukt das Colocynthein $C_{57}H_{80}O_{15}$ sein soll. BRAEMER[14]) untersuchte mit Hilfe verschiedener Reduktionsproben und Farbenreaktionen die Lokalisation des Colocynthins; es soll in den nicht mehr funktionierenden Siebröhren vorkommen. Bryonin, das Glykosid aus der Wurzel von Bryonia alba,

---

1) PECKOLT, Zeitschr. österr. Apothek.-Ver., Bd. XVI, p. 361 (1878). — 2) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Ann. chim. phys. (5), Tome XXVIII, p. 67 (1883); Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 573 (1883). — 3) C. MOHRBERG, Chem. Centr., 1892, Bd. II, p. 363. — 4) PELLETIER u. CAVENTOU, Journ. Pharm. (2), Bd. VII, p. 112 (1821); WÖHLER u. SCHNEDERMANN, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVIII, p. 327 (1843); G. SCHNEDERMANN, Lieb. Ann., Bd. XLV, p. 277 (1843); ROCHLEDER, Journ. prakt. Chem., Bd. CII, p. 16. Neuere Lit.: C. LIEBERMANN u. F. GIESEL, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 926 (1883); Bd. XVII, p. 868 (1884); A. C. OUDEMANS jun., Rec. trav. chim., Tome II, p. 160 (1883). — 5) E. FISCHER u. LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 2415 (1893). — 6) E. H. NAUDIN, Amer. journ. pharm., Vol. LVII, p. 161 (1885). — 7) E. HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., Tome CI, p. 955 (1885). — 8) FRANÇOIS, PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. chim. phys. (2), Tome XLIV, p. 291 (1830); LIEBIG, Pogg. Ann., Bd. XXI, p. 33; ROCHLEDER u. HLASIWETZ, Journ. prakt. Chem., Bd. LI, p. 415. — 9) HÜBSCHMANN (1845), zit. in HUSEMANN-HILGER, l. c., p. 1503. — 10) VAUQUELIN, Neues Jahrb. Pharm., Bd. X, p. 22 (1818); WALZ, ibid., Bd. IX, p. 16; Bd. XVI, p. 10; HERBERGER, Repertor. Pharm., Bd. XXXV, p. 368 (1830). — 11) DYMOCK u. WARDEN, Pharm. journ. Tr., 1890, p. 997. — 12) G. HENKE, Arch. Pharm., Bd. XXI, p. 200 (1883); Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1385 (1883). — 13) R. SPEIDEL, Bot. Centr., Bd. LX, p. 380 (1894). — 14) L. BRAEMER, Compt. rend., Tome CXVII, p. 753 (1893).

gleichfalls von WALZ 1858 entdeckt, wurde in neuerer Zeit von MANKOWSKY, SILBER und MASSON[1]) untersucht; die Formel soll $C_{62}H_{93}O_{31}$ sein. MANKOWSKY unterschied zwei Bryoniaglykoside, Bryonin und Bryonidin. Elateringlykosid, das Glykosid aus dem Fruchtsafte von Ecbalium Elaterium wurde erst in neuerer Zeit durch BERG[2]) dargestellt, während sein Spaltungsprodukt, das Elaterin, schon durch eine Reihe älterer Arbeiten[3]) bekannt gemacht worden war. Elaterin ist $C_{20}H_{28}O_5$, kristallisierbar, gibt eine Rotfärbung mit Phenol und H_2SO_4 [LINDO[4])]. Ein auf Elateringlykosid wirksames Enzym konstatierte BERG in der Spritzgurke; er nannte es Elaterase, ohne die Selbständigkeit dieses Enzyms näher zu begründen. Prophetin, das Glykosid von Ecballium officinale und Cucumis prophetarum [WALZ[5])]. Auch die Wurzel von Megarrhiza californica enthält ein Glykosid [TRIMBLE, SAYRE[6])].

Scaevola Koenigii Vahl enthält nach HARTMANN[7]) zwei Glykoside. Compositae: Absinthiin, der glykosidische Bitterstoff von Artemisia Absinthium, nach BOURCET[8]) kristallisiert zu erhalten, von der Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_4$. Sein Spaltungsprodukt $C_{21}H_{26}O_6$ liefert bei der Einwirkung von Alkalien Phloroglucin. Ferner wird ein glykosidischer Stoff von Pyrethrum cinerariifolium angegeben [DAL SIE[9])]. Persicin ist ein aus Pyrethrum roseum, und carneum (persisches Insektenpulver) dargestelltes Glykosid [TEXTOR, ROTHER[10])]. Parthenium Hysterophorus enthält nach VIN ARNY[11]) ein Glykosid. Vernonin nach HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN[12]) ein Glykosid aus der Wurzel von Vernonia nigritiana O. u. H. von der Zusammensetzung $C_{10}H_{24}O_7$. Xanthostrumarin aus den Samen von Xanthium strumarium soll nach ZANDER[13]) ein dem Datiscin ähnliches Glykosid sein. Eupatorin, Glykosid aus Eupatorium perfoliatum: LATIN, SHAMEL[14]); bezüglich des aus Eupatorium purpureum durch TRIMBLE[15]) dargestellten Euparin, kristallinisch, $C_{12}H_{11}O_3$, ist die Glykosidnatur fraglich. Cichoriumglykosid von NIETZKI[16]) aus den Blüten des Cichorium Intybus angegeben: $C_{32}H_{34}O_{10}$, kristallisiert. Der Spaltungsstoff $C_{20}H_{14}O_9$ soll auch in den Blüten von Centaurea Cyanus vorkommen. Kraut und Wurzel des Cichorium enthalten kein Glykosid. Über den Bitterstoff der Cichorienwurzel sind die Angaben von MAYER[17]) einzusehen. Zweifelhaft als Glykoside sind die Atractylsäure aus der Wurzel von Atractylis gummifera [LEFRANC[18])], das aus

1) A. MANKOWSKY, Dissert. Dorpat, 1889; A. SILBER, Dissert. Erlangen, 1894; MASSON, Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 845. — 2) A. BERG, Bull. soc. chim. (3), Tome XVII, p. 85 (1896). — 3) MORRIES, Repert. Pharm., Bd. XXXIX, p. 134; PARIS, Schweigg. Journ., Bd. XXXII, p. 339 (1821); HENNEL, Berzelius' Jahresber., Bd. XII, p. 270 (1833); ZWENGER, Lieb. Ann., Bd. XLIII, p. 359 (1842). — 4) D. LINDO, Zeitschr. analyt. Chem., 1878, p. 500. — 5) WALZ, Neues Jahrb. Pharm., Bd. II, p. 21, 178. — 6) H. TRIMBLE, Amer. journ. pharm., Vol. LX, p. 79; SAYRE, ibid., 1895, p. 465; HUSEMANN-HILGER, l. c., p. 1353. — 7) J. H. HARTMANN, Just bot. Jahresber., 1895, Bd. II, p. 371. — 8) P. BOURCET, Bull. soc. chim. (3), Tome XIX, p. 537 (1898); O. SENGER, Arch. Pharm., Bd. CCXXX, p. 94 (1891). — 9) G. DAL SIE, Bull. soc. chim. (2), Tome XXXI, p. 542 (1879); Just bot. Jahresber., 1880, Bd. I, p. 404. — 10) TEXTOR, Amer. journ. pharm., Vol. LIII, p. 491 (1881). — 11) VIN ARNY, Amer. journ. pharm., 1890, p. 121. — 12) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., Tome CVI, p. 1446 (1888). — 13) A. ZANDER, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 2587 (1881). — 14) G. LATIN, Pharm. journ. Tr. (3), Vol. XI, p. 192; Just bot. Jahresber., 1880, Bd. I, p. 398; C. H. SHAMEL, Amer. chem. Journ., Vol. XIV, p. 224; Chem. Centr., 1892, Bd. II, p. 50. — 15) H. TRIMBLE, Amer. journ. pharm., Vol. LXII, p. 71 (1890); CH. MANGER, ibid., 1894. — 16) R. NIETZKI, Arch. Pharm., Bd. CCVIII, p. 327 (1876). — 17) A. MAYER, Journ. f. Landwirtsch., 1883, p. 253. — 18) LEFRANC, Compt. rend., Tome LXXVI, p. 438.

verschiedenen Achilleaarten angegebene Achillein[1]), sowie das Eurybin aus Eurybia moschata [MERCK[2])].

§ 3.
Andere wenig bekannte Stoffwechselprodukte.

Auch diese Verbindungen seien noch kurz in botanisch-systematischer Folge namhaft gemacht.

Moose und Farne. Leptotrichumsäure, eine von AMANN[3]) angegebene kristallisierende Säure aus Leptotrichum glaucescens, löslich in Äther und Chloroform: 13 Proz. Ausbeute aus den Blättern. Ceropten nennt BLASDALE[4]) die auf der Unterseite der Wedel von Gymnogramme triangularis und anderer Farne von Drüsenhaaren produzierte gelbe Substanz $C_{18}H_{18}O_4$ von saurem Charakter. Farnsäuren, Stoffe, welche von den Drüsen im Inneren der Rhizome verschiedener Farne produziert werden. Durch LUCK[5]) wurde zuerst die Filixsäure oder Filicin rein dargestellt aus Polystichum Filix mas; dieselbe Substanz findet sich aber auch in Aspidium marginale und rigidum [KENNEDY, BOWMAN[6])]. Filixsäure: $C_{35}H_{38}O_{12}$ wurde chemisch von GRABOWSKY, DACCOMO, SCHIFF[7]) untersucht, doch hat sich besonders BOEHM[8]) um die Aufklärung der Filixstoffe große Verdienste erworben. BOEHM fand im Wurmfarnextrakt außer Filicin noch folgende Stoffe:

1. Aspidin $C_{23}H_{32}O_7$, mit 1 OCH_3-Gruppe, F = 124,5°;
2. Albaspidin $C_{25}H_{32}O_8$, kein Methoxyl;
3. Flavaspidinsäure $C_{24}H_{28}O_8$, gelb gefärbt, F 157—159°;
4. Aspidinol $C_{12}H_{26}O_4$, 1 Methoxyl, schwarzgrüne Eisenreaktion, F = 143°.
5. Phloraspin $C_{23}H_{28}O_8$, gelbe Kristalle von F 211°; nicht immer in den Extrakten vorhanden.

HAUSMANN[9]) stellte fest, daß das Vorkommen von Aspidin im käuflichen Extrakt auf Beimengungen von Aspid. spinulosum zu beziehen ist; Filicin kommt auch in Athyrium Filix femina vor. Flavaspidinsäure scheint in allen drei Farnen vorzukommen. Beim Erhitzen mit NaOH und Zinkstaub gibt Filicin Phenol, Phloroglucin und die auch aus Aspidin und Flavaspidinsäure darzustellende Filicinsäure $C_8H_{10}O_3$, ferner Filicinsäurebutanon $C_{12}H_{16}O_4$, welches in Filicinsäure und n-Buttersäure gespalten werden kann. Filicinsäure hat folgende Konstitution (wobei 3 und 6 auch vertauscht sein können):

---

1) B. ZANON, Lieb. Ann., Bd. LVIII, p. 21 (1846); v. PLANTA, ibid., Bd. CLV, p. 145 (1870). — 2) MERCK, Bericht 1893. — 3) J. AMANN, Chem. Centr., 1889, Bd. II, p. 416. — 4) W. C. BLASDALE, Amer. chem. soc., Vol. XXV, p. 1141 (1903); Chem. Centr., 1904, Bd. I, p. 39. — 5) E. LUCK, Lieb. Ann., Bd. LIV, p. 119. — 6) PATTERSON, Just bot. Jahresber., 1876, Bd. II, p. 762; KENNEDY, ibid., 1880, Bd. I, p. 388; BOWMAN, Amer. journ. pharm., Vol. LIII, p. 389 (1881). — 7) GRABOWSKY, Lieb. Ann., Bd. CXLIII, p. 279; DACCOMO, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 2962 (1888); Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 279, 319; 1897, Bd. I, p. 39; H. SCHIFF, Lieb. Ann., Bd. CCLIII, p. 336 (1889). — 8) R. BOEHM, Arch. exper. Path., Bd. XXXVIII, p. 35 (1896); Lieb. Ann., Bd. CCCII, p. 171 (1898); Bd. CCCVII, p. 249 (1899); Bd. CCCXVIII, p. 230 (1901); ibid., p. 253; Bd. CCCXXIX, p. 269 (1904); ibid., p. 310, 321, 338. — 9) A. HAUSMANN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 544 (1899).

```
        C·(CH3)2
   CO/     \C·OH
     |      ||
   HC\      /CH
        C·OH
```

Aspidinol gibt bei der Reduktion Methylphloroglucinmonomethylester und n-Buttersäure. Es hat folgende Konstitution:

```
              C·CH3
     OH·C/       \C·OCH3
         |         ||
 C3H7OC·C\        /CH
              C·OH
```

Flavaspidsäure ist nach BOEHM:

```
          C·CH3                        C·CO·C3H7
     OC/   |   \C·OH          OH·C/           \C·OH
          CH2  ||                 ||            |
C3H7·CO·C<     /C———CH2 - - -C\          /C·CH3
          CO                         C·OH
```

Da sich Albaspidin durch Einwirkung von Formaldehyd auf Filicinsäurebutanon darstellen läßt, also ein Methylen-bis-Filicinsäurebutanon ist, so entspricht es folgender Formel:

```
           C·(CH3)2                  C·(CH3)2
   OH·C/          \C·OH      OH·C/          \C·OH
      ||           ||            ||           ||
C3H7·OC\          /C———CH2 - - -C\          /C·CO·C3H7
            CO                        CO
```

wobei die Stellung der CO- und C·OH-Gruppen nicht sicher ist. Die Filixsäure endlich gibt mit Alkohol gekocht Albaspidin und muß den Komplex des Phloroglucinbutanon enthalten; ihre Konstitution ist wahrscheinlich:

```
           C·(CH3)2                         CO
   OH·C/          \C·OH              C/        \C·CO·C3H7
      ||           ||                 |H2C      |
C3H7·CO·C\        /C— —CHOH—    -C\   |     /CO
            CO              |             C
                            |            /
                            C           /
                   OH·C/       \C·OH   /
                      ||        ||    /
          C3H7·CO·C\           /C— —CH2
                         C·OH
```

Als Filmaron hat in jüngster Zeit KRAFT[1]) eine amorphe Substanz

---

1) F. KRAFT, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 533; 1903, Bd. I, p. 1090; 1896, Bd. II, p. 400; Arch. Pharm., Bd. CCXLII, p. 489 (1904).

aus Filixrhizom isoliert, welche er für die Ursache der anthelmintischen Wirkung hält. Filmaron $C_{47}H_{56}H_{16}$ enthält 4 Phloroglucinbutanongruppen in diphenylmethanartiger Bindung:

```
                C·(CH3)2              C—— ——————CH2
         OH·C/    \C·OH   OH·C/ | \CO            |
                                 CH2              |
C3H7·CO·C\      /C——CH2——C\    >C·CO·C3H7        |
               CO                    CO           |
                                     C———— — —————|                C·CO·C8H7
                          OH·C/    \C·OH    CH3O·C/    \C·OH
                 C8H7·CO·C\      /C————CH2 - - -C\      /CH
                                C·OH                   C·OH
```

Aus Polystichum spinulosum gewann POULSSON[1]) die in gelben Nadeln kristallisierende **Polystichumsäure** oder Polystichin, nach HAUSMANN aber mit Aspidin identisch, sodann Polystichalbin $C_{22}H_{26}O_9$, Polystichinin $C_{18}H_{22}O_8$, das Polystichocitrin $C_{15}H_{22}O_9$ und Polystichoflavin $C_{24}H_{30}O_{11}$. Die Konstitution von Aspidin oder Polystichin ist nach BOEHM:

```
               C·(CH3)2                 C·CO·C3H7
          OC/     \C·OH        HO·C/     \C·OH
   C3H7CO\      /C———CH2———C\      /C·CH3
               C·OH                     C·OCH3
```

Das Rhizom von Aspidium athamanticum enthält die der Filixsäure nahestehende, doch differente **Pannasäure** nach KÜRSTEN[2]) oder **Pannol** nach HEFFTER[3]). Der von KAMP[4]) angegebene Bitterstoff aus Lycopodium chamaecyparissus ist seither nicht untersucht.

Coniferen: **Podocarpinsäure** aus dem Holze von Podocarpus cupressina soll nach OUDEMANS[5]) sein: $C_6H_2 \cdot OH \cdot COOH \cdot CH_3 \cdot C_9H_{15}$. Das von BRAND[6]) in den Kondensaten beim Röstprozesse des Malzes entdeckte **Maltol** $C_6H_6O_3$, dessen chemische Eigenschaften durch KILIANI und BAZLEN[7]) näher untersucht wurden, entdeckte FEUERSTEIN[8]) nativ vorkommend in den Nadeln von Abies pectinata, und nach PERATONER und TAMBURELLO[9]) ist die von STENHOUSE aus der Larixrinde beschriebene Larixinsäure ebenfalls nichts anderes als Maltol.

Streblid, ein N-freier nicht glykosidischer Bitterstoff aus der Moracee Streblus asper [VISSER[10])]. Phytolaccastoffe: Phytolaccin aus den Samen der Ph. decandra, kristallinisch [CLAASSEN[11])]. Phytolaccasäure von TERREIL[12]) aus Ph. Kaempferi und decandra gewonnen, vielleicht

1) C. POULSSON, Arch. exp. Path.., Bd. XXXV, p. 97 (1894); Bd. XLI, p. 246 (1898). — 2) R. KÜRSTEN, Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 258 (1891). — 3) A. HEFFTER, Arch. exp. Path., Bd. XXXVIII, p. 458 (1896); R. BOEHM u. A. DOELKEN, ibid., Bd. XXXV, p. 1 (1895). — 4) M. KAMP, Lieb. Ann., Bd. C, p. 298 (1856). — 5) A. C. OUDEMANS jun., Ber. chem. Ges., Bd. VI, p. 1122 (1873). — 6) J. BRAND, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 806 (1894). — 7) H. KILIANI u. M. BAZLEN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 3115 (1894). — 8) W. FEUERSTEIN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 1804 (1901). — 9) A. PERATONER u. A. TAMBURELLO, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 3407 (1903). — 10) H. C. VISSER, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 437. — 11) E. CLAASSEN, Just bot. Jahresber., 1879, Bd. I, p. 365. — 12) A. TERREIL, Compt. rend., Tome XCI, p. 856 (1880).

identisch mit der durch BALLAND[1]) angegebenen Substanz; in der Wurzel von Ph. acinosa fand NAGAI[2]) eine toxische Substanz, das Phytolaccotoxin: nach KASHIMURA[3]) $C_{24}H_{38}O_8$, dem Pikrotoxin und Cicutoxin nahestehend.

In der Rinde von Drimys granatensis: Drimyn $C_{18}H_{14}O_4$ und Drimyssäure: [O. HESSE[4])]. In der Wurzel von Jatrorrhiza Colombo findet sich als Salz des Berberins [BÖDEKER, HILGER[5])] die aromatische Colombosäure $C_{20}H_{21}O_4 \cdot COOH$ und noch reichlicher als diese ihr Lakton, das Colombin $C_{21}H_{24}O_7$, welches schon WITTSTOCK[6]) entdeckte, diffus im Parenchym verteilt. Die Formeln beider Substanzen stehen, wie BÖDEKER hervorhob, in Beziehung zum Berberin $C_{20}H_{11}NO_4$. Wenig erforscht ist der toxische, schon von BOULLAY[7]) und anderen älteren Chemikern studierte Bestandteil der Früchte von Anamirta Cocculus, das Pikrotoxin, mit dem sich in neuerer Zeit PATERNÒ und OGLIALORO, BARTH und KRETSCHY, E. SCHMIDT[8]) u. a. befaßt haben. Die Substanz zerfällt schon beim Kochen mit Benzol oder Chloroform in zwei Stoffe: Pikrotin und Pikrotoxinin, weswegen manche Autoren an der Einheitlichkeit des Pikrotoxin gezweifelt haben. R. J. MEYER[9]) drückt den Vorgang durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Pikrotoxin}}{C_{45}H_{50}O_{19}} = 2\,\underset{\text{Pikrotoxinin}}{C_{15}H_{16}O_6} + \underset{\text{Pikrotin}}{C_{15}H_{18}O_7}$$

aus. Nach der Molekulargröße ist Pikrotoxin in Eisessiglösung augenscheinlich in diese Bestandteile dissoziiert. Um eine einfache Mischung zweier Bestandteile handelt es sich nicht, weil man immer nur 34 Proz. Pikrotin aus Pikrotoxin erhält. Nach MEYER ist Pikrotoxin auch künstlich darstellbar, wenn man 2 Äqu. Pikrotoxinin mit 1 Äqu. Pikrotin zusammenkristallisieren läßt. Pikrotoxinlösungen schmecken stark bitter, haben schwach sauren Charakter. Nach Abdampfen mit HNO_3 hinterläßt Pikrotoxin einen rotgelben Rückstand, welcher bei KOH-Zusatz und Erwärmen blutrot, mit Chromsäuregemisch violettgrün gefärbt wird (OGLIALORO). Mit Benzaldehyd und konz. H_2SO_4 gibt Pikrotoxin eine rote Färbung [MELZER[10])]. GRESHOFF[11]) führt als Bitterstoff von Menispermaceen noch solche von Pericampylus incanus Miers und Tinospora cordifolia Miers an. Citriosmin, Bitterstoff der Blätter von Citriosma cujabana und apiosyce (Monimiaceae): PECKOLT[12]). Anemonin, ein toxischer, kristalli-

1) BALLAND, Journ. pharm. chim. (5), Tome IV, p. 232 (1881). — 2) N. NAGAI, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, Ref. p. 698 (1891). — 3) KASHIMURA, Pharm. journ. Tr., 1891, p. 1096, 1170. — 4) O. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXVI, p. 369 (1895). — 5) BÖDEKER, Lieb. Ann., Bd. LXIX, p. 47; A. HILGER, Zeitschr. allg. österr. Apothek.-Ver., Bd. L, No. 1 (1896); C. DUQUESNEL, Rep. Pharm., 1886, p. 113. — 6) WITTSTOCK, Pogg. Ann., Bd. XIX, p. 298 (1830). — 7) BOULLAY, Ann. chim., Tome LXXX, p. 209 (1813); Gilb. Ann., Bd. LXIII, p. 315 (1819); CASASECA, Ann. chim. phys. (2), Tome XXX, p. 307 (1825); PELLETIER u. COUERBE, ibid., Tome LIV, p. 178 (1833). — 8) PATERNÒ u. OGLIALORO, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 83 (1877); Gazz. chim. ital., Vol. IX, p. 57 (1879), p. 113; Chem. News, Vol. XXXIX, p. 264 (1879); Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 539 (1881); L. BARTH u. KRETSCHY, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXXI (II), p. 7 (1880); Bd. LXXXIX (II), p. 339 (1884); CHLOPINSKY, Dissert. Dorpat, 1883; R. PALM, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXVI, p. 556 (1885); E. SCHMIDT, Lieb. Ann., Bd. CCXXII, p. 313 (1883), p. 353; Arch. Pharm., Bd. XXII, p. 169 (1884); Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 817 (1881). — 9) R. J. MEYER, Ber. pharm. Ges., Bd. VII, p. 16 (1897); MEYER u. P. BRUGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 2958 (1898). — 10) MELZER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXXVII, p. 351. Vgl. auch H. KREIS, Chemik.-Ztg., Bd. XXIII, p. 21 (1899), welcher auf das ähnliche Verhalten von Phytosterinen aufmerksam macht. — 11) GRESHOFF, Ber. pharm. Ges. Bd. IX, p. 214 (1899). — 12) TH. PECKOLT, Ber. pharm. Ges., Bd. VI, p. 93 (1896).

sierbarer, nicht glykosidischer Stoff, nachgewiesen im Kraute verschiedener Anemonearten, in Pulsatilla [HANRIOT[1])], nach BECKURTS[2]) vielleicht die Ursache der toxischen Wirkung einer Reihe von Ranunculusarten. Anemonin $C_{10}H_8O_4$ [nach SCHOOR[3]) $C_{15}H_{12}O_6$] ist anzusehen als Aldehyd oder Keton und hat die Eigenschaften eines Säureanhydrids. Mit PbO gekocht, liefert es die auch nativ in Anemone und Ranunculusarten gefundene Anemonsäure, eine zweibasische Aldehydsäure $C_{10}H_{10}O_5$. Mit Säuren erwärmt, liefert Anemonin die gleichfalls nativ vorgefundene Anemoninsäure $C_{10}H_{12}O_6$ oder $C_7H_8 \cdot C(OH)_2 \cdot (COOH)_2$ [BECKURTS, H. MEYER[4])]. Durch Reduktion entsteht aus Anemonin die der Cantharidinsäure ähnliche Anemonolsäure. Auf Grund seiner Versuche stellte MEYER folgende Formeln auf:

Anemonin — Anemoninsäure — Anemonolsäure

CH; H_2C | C = CH—CO; CO —CO—O; H_2C; CH_2 — $C \cdot OH \cdot CH_2 \cdot COOH$; COOH; CO — $C(OH) \cdot CH_2 \cdot COOH$; COOH; CHOH

Aus der Wurzel von Raphanus niger gewann MOREIGNE[5]) einen kristallisierbaren laktonartigen Stoff: Raphanol oder Raphanolid $C_{29}H_{58}O_4$, welchen er für nativ vorkommend hält und auch in Brassica, Cheiranthus, Nasturtium und Cochlearia officinalis nachwies.

Leguminosenstoffe: Anagyrsäure im Samen von Anagyris foetida: REALE[6]). Aus dem Holze von Baphia nitida gewann ANDERSON[7]) das kristallisierbare Baphiin $2 \cdot C_{12}H_{10}O_4$, welche die als Begleitstoff gleichfalls nativ vorkommende Baphiasäure bei Verseifung mit alkoholischem Kali liefert. Bonducbitterstoff $C_{14}H_{15}O_5$, in den Samen von Caesalpinia Bonduc und Bonducella (Roxb.): BOUCHARD und LAFONT[8]). Was es für eine Bewandtnis mit den von SOLLA[9]) beobachteten Inhaltskörpern im Fruchtgewebe von Ceratonia hat, welche sich mit KOH violett färben, ist nicht bekannt.

In den als Anthelminticum angewendeten Blüten der Rosacee Hagenia abyssinica (Flores Koso) wurde früher [WITTSTEIN, FLÜCKIGER und BURI[10])] Kosin als wirksamer Bestandteil angenommen. Es sind jedoch, wie DACCOMO und MALAGNINI[11]) und LOBECK[12]) nachwiesen, mehrere Stoffe zugegen, 1. α- und β-Kosin. α-Kosin ist nach LOBECK $C_{23}H_{30}O_7$ oder $C_{22}H_{26}O_7$; β-Kosin $C_{23}H_{30}O_7$, gelbgefärbt, physiologisch unwirksam; α-Kosin läßt, wie die Filixstoffe, Buttersäure und Methylphloroglucinmonomethylester abspalten; 2. Anhydroprotokosin $C_{58}H_{54}O_{17}$; 3. Kosidin

1) HANRIOT, Compt. rend., Tome CIV, p. 1284 (1887). — 2) H. BECKURTS, Arch. Pharm., Bd. CCXXX, p. 182 (1892); Chem. Centr., 1885, p. 776. — 3) W. K. SCHOOR, Chem. Centr., 1893, Bd. II, p. 60. — 4) H. MEYER, Monatshefte Chem., Bd. XVII, p. 283 (1896); Bd. XX, p. 634 (1899). — 5) H. MOREIGNE, Bull. soc. chim. (3), Tome XV, p. 797 (1896). — 6) N. REALE, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, Ref. p. 137 (1888). — 7) TH. ANDERSON, Journ. chem. soc., 1876, Vol. II, p. 582. — 8) BOUCHARD u. LAFONT, Journ. pharm. chim., Tome XIV, p. 115 (1886). — 9) R. F. SOLLA, Bot. Centr., Bd. LVI, p. 293 (1893). — 10) WITTSTEIN, Rep. Pharm., Bd. LXXI, p. 25; FLÜCKIGER u. BURI, Arch. Pharm., Bd. CCV, p. 193 (1874); M. LEICHSENRING, ibid., Bd. CCXXXII, p. 50; HANDMANN, Dissert. Leipzig, 1895. — 11) DACCOMO u. MALAGNINI, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 1076. — 12) A. LOBECK, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 672 (1902).

$C_{31}H_{46}O_{11}$; 4. Kosotoxin $C_{26}H_{34}O_{10}$. Alle diese Stoffe dürften mit der Filixsäuregruppe verwandt sein.

Bergenin, kristallisierbar, $C_{16}H_{22}O_{12}$, aus Saxifraga sibirica und anderen Saxifragen [GARREAU und MACHELART[1])]. TAMBA[2]) fand in den Blättern der Hydrangea Thunbergii eine kristallisierbare Substanz $C_{10}H_9O_3$.

Harmalarot, ein Farbstoff aus den Samen von Peganum Harmala [FRITZSCHE[3])], ist hinsichtlich seiner Stellung zu den Harmalabasen noch nicht geklärt. Xanthoxylin $C_{20}H_{24}O_8$, im Destillate der Früchte von Xanthoxyl. piperitum DC.: STENHOUSE[4]); aus der Rinde von X. fraxineum: LLOYD[5]); aus X. carolinense: EBERHARDT[6]), wo die Formel $C_{20}H_{19}O_6$ oder $C_{30}H_{28}O_9$ vertreten wird. Xanthoxyloin, von WITTE[7]) aus der Rinde von X. fraxineum W. angegeben, $C_{14}H_{14}O_4$, kristallinisch, farblos, ätherlöslich.

Limettin $C_{16}H_{14}O_6$, nach TILDEN und BECK[8]) der Bitterstoff aus den Früchten von Citrus Limetta. Limonin, aus den Samen der Apfelsinen und Zitronen [BERNAYS[9])], kristallisierbar, $C_{22}H_{26}O_7$ [K. SCHMIDT, PETERS und FRERICHS[10])]. Quassiin, der Bitterstoff aus Holz und Rinde einer Reihe von Simarubaceen: Quassia amara, Simaruba amara, ferner Picraena ailanthoides [SHIMOYAMA und HIRANO[11])], Quassia africana Baill. [CLAUDEL[12])]; auch in der Rinde von Ailanthus excelsa nach HOOPER[13]). Der Stoff aus Picraena excelsa wird von MASSUTE[14]) als Picrasmin unterschieden. Diesem Autor zufolge ist Quassiin $C_{32}H_{40}O_{10}$, Picrasmin $C_{29}H_{34}O_{10}$. Doch wird die Quassiinformel verschieden angegeben, und auch bezüglich der Kristallisierbarkeit lauten nicht alle Angaben gleich[15]). Quassiin gibt nach OLIVERI[16]) eine Phenylhydrazinverbindung. Kristallisierende Säuren, deren chemische Erforschung noch aussteht, wiesen GRESHOFF und BOORSMA in vielen Meliaceen nach: Sandoricumsäure, aus der Rinde von S. indicum Cav. und nervosum Bl., die nahestehende Disoxylonsäure aus D. acutangulum Miqu., die Chisochetonsäure oder Lansiumsäure aus Ch. divergens Bl. und Lansium domesticum, die Heyneasäure, aus H. sumatrana Miqu. und andere. Mkomavin nannte THOMS[17]) den Bitterstoff aus den Früchten einer afrikanischen Carapaart. Quassol, nach MERCK[18]) ein Begleiter des Quassiins in der Quassiarinde, wahrscheinlich $C_{40}H_{70}O + H_2O$.

---

1) GARREAU u. MACHELART, Compt. rend., Tome XCI, p. 942 (1880). — 2) K. TAMBA, Arch. Pharm., Bd. CCXXIII, p. 823 (1885). — 3) J. FRITZSCHE, Journ. prakt. Chem., Bd. XLIII, p. 155 (1848); FR. GÖBEL, Lieb. Ann., Bd. XXXVIII, p. 363 (1841); DOLLFUS u. SCHLUMBERGER, Journ. prakt. Chem., Bd. XXX, p. 41 (1843). — 4) STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. LXXXIX, p. 251; Bd. CIV, p. 326. — 5) J. U. LLOYD, Amer. journ. pharm., 1890, p. 230. — 6) E. G. EBERHARDT, ibid., p. 5 u. 230. — 7) O. WITTE, Arch. Pharm., Bd. CCXII, p. 283 (1878). — 8) W. TILDEN u. CH. BECK, Journ. chem. soc., 1890, Vol. I, p. 323. — 9) BERNAYS, Rep. Pharm., Bd. LXXI, p. 306. — 10) K. SCHMIDT, Lieb. Ann., Bd. LI, p. 338; PATERNÒ u. OGLIALORO, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 685 (1879); W. PETERS u. G. FRERICHS, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 659 (1902). — 11) Y. SHIMOYAMA u. HIRANO, Pharm. journ. Tr., 1891, p. 1096, 1170. — 12) L. CLAUDEL, Just bot. Jahresber., 1895, Bd. II, p. 370. — 13) D. HOOPER, Pharm. journ. Tr., 1895—96, p. 345. — 14) F. MASSUTE, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 147 (1890). — 15) Vgl. WINCKLER, Berzelius' Jahresber., Bd. XVI, p. 282 (1837); WIGGERS, ibid., Bd. XVII, p. 303 (1838); GOLDSCHMIEDT u. WEIDEL, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXIV (II) (1877); A. CHRISTENSEN, Arch. Pharm., Bd. CCXX, p. 481 (1882). — 16) V. OLIVERI, Gazz. chim. ital., Vol. XVIII, p. 169 (1888); Vol. XVII, p. 570; Vol. XV, p. 6 (1886); Vol. XIV, p. 1 (1884). — 17) H. THOMS, Tropenpflanzer, 1900, p. 346. — 18) E. MERCK, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 435.

Euphorbiaceae: Cascarillin, aus der Rinde von Croton Eluteria: $C_6H_9O_2$ [MYLIUS [1])]. Hyaenanchin, aus den Fruchtschalen von H. globosa: HENKEL, v. ENGELHARDT [2]), angeblich ein indifferenter Bitterstoff. Rottlerin oder Mallotoxin, aus den Drüschen des Mallotus phillipinensis („Kamala" des Handels), gelbe Kristalle, die sich in Alkalien mit roter Farbe lösen. Nach PERKIN [3]) ist die Formel $C_{33}H_{30}O_9$ zu schreiben. Mit HNO_3 gibt Rottlerin o- und p-Nitrozimtsäure und p-Nitrobenzoësäure. Excoecarin, aus dem Holze von Excoecaria glandulosa, $C_{13}H_{12}O_5$, gelbe Nadeln: PERKIN und BRIGGS [4]), gibt beim Schmelzen mit Alkali Hydrochinonkarbonsäure.

Anacardiaceen. Anacardsäure, im Perikarp von Anacardium occidentale L. $C_{44}H_{32}O_6$: STÄDELER, RUHEMANN und STEINNER [5]). Der scharfe Stoff im Perikarp von Anacardium, eine gelbe, brennbare Flüssigkeit, ist das Cardol $C_{21}H_{30}O_2$, gleichfalls von STÄDELER angegeben. Damit ist nach HOOPER [6]) vielleicht das blasenziehende Prinzip des Saftes von Holigarna ferruginea und anderen Arten dieser Gattung identisch. Nach DOBRIN [7]) ist aber die Zusammensetzung des Cardol richtig $C_{30}H_{50}O_3 + H_2O$, und die Substanz soll nicht mit dem scharfen Stoffe der Acajounüsse identisch sein. Aus Aquifoliaceen: Ilicen, ein Kohlenwasserstoff $C_{35}H_{60}$ aus dem Ätherextrakt der Rinde von Ilex Aquifolium: SCHNEEGANS und BRONNERT [8]). In der Rinde von Prinos verticillatus fand COLLIER [9]) einen amorphen Bitterstoff. Elaeocarpaceae: Aristotelsäure in den Früchten der Arist. Maqui L'Hér.: MOURGUES [10]). Bixaceae: Bixin, der Farbstoff des roten Fruchtfleisches der Bixa Orellana, von ETTI [11]) kristallisiert dargestellt. Nach GRESHOFF [12]) liefern die lufttrockenen Früchte 2 Proz. Farbstoff. HARTWICH [13]) fand das Pigment als körnigen Inhalt in den die äußerste Schichte der Samenschale bildenden großen dünnwandigen Zellen. ZWICK [14]) gibt dem Bixin die Formel $C_{28}H_{34}O_5$ in Übereinstimmung mit ETTI. Bixin liefert Alkaliverbindungen. Bei Reduktion mit Zinkstaub entstehen Meta-Xylol und m-Äthyltoluol. Konzentrierte H_2SO_4 färbt Bixin blau. Turneraceae: Bitterstoff von Turnera aphrodisiaca: PARSONS [15]). Myrtaceae: Caryophyllin, aus Eugenia caryophyllus, im Alkoholextrakt der Gewürznelken enthalten, $C_{40}H_{64}O_4$: LODIBERT, MYLIUS, HJELT [16]); gibt bei der

1) C. u. E. MYLIUS, Ber. chem. Ges., Bd. VI, p. 1051 (1873). — 2) HENKEL, Arch. Pharm., Bd. XCIV, p. 30; A. v. ENGELHARDT, Chem. Centr., 1892, Bd. II. — 3) A. G. PERKIN, Journ. chem. soc., Bd. LXIII, p. 975 (1893); Chem. News, Vol. LXXI, p. 72 (1895); Journ. chem. soc., 1895, Vol. I, p. 230; BARTOLOTTI, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, Ref. p. 888 (1893); JAWEIN, ibid., Bd. XX, p. 182 (1887). — 4) A. G PERKIN u. S. H. BRIGGS, Journ. chem. soc., Vol. LXXXI, p 210; Proc. chem. soc., Vol. XVIII, p. 11 (1902). — 5) STÄDELER, Lieb. Ann., Bd. LXIII, p. 137 (1847); RUHEMANN u. STEINNER, Ber. chem. Ges., Bd. XX, p. 1861 (1887). — 6) D. HOOPER, Pharm. journ. Tr., 1894—95, p. 1197. — 7) C. DOBRIN, Dissert. Rostock, 1895; L. SPIEGEL u. DOBRIN, Ber. pharm. Ges., Bd. V, p. 309 (1895). — 8) A. SCHNEEGANS u. E. BRONNERT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXII, p. 532 (1895). — 9) L. C. COLLIER, Amer. journ. pharm., Vol. LII, p. 437 (1880). — 10) L. E. MOURGUES, Just bot. Jahresber., 1895, Bd. II, p. 376. — 11) C. ETTI, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 446 (1874); Bd. XI, p. 864 (1878); BOUSSINGAULT, Ann. chim. phys. (2), Tome XXVIII, p. 440 (1825). — 12) GRESHOFF, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, Ref. p. 377 (1884). — 13) C. HARTWICH, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 415 (1890). — 14) K. G. ZWICK, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 1972 (1897); Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 58 (1900). — 15) H. B. PARSONS, Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 120. — 16) LODIBERT, Journ. Pharm. (2), Bd. XI, p. 101; E. MYLIUS, Journ. prakt. Chem., Bd. XXII, p. 105 (1841); Ber. chem. Ges., Bd. VI, p. 1053 (1873); E. HJELT, ibid., Bd. XIII, p. 800 (1880).

Oxydation Caryophyllinsäure $C_{20}H_{32}O_6$. Aus den Blättern von Eugenia cheken beschrieb WEISS[1]) Chekenon und Chekensäure.

Umbelliferen: Peucedanin, entdeckt von WACKENRODER[2]) als „Imperatorin" in der Wurzel von Imperatoria Ostruthium, von SCHLATTER[3]) bei Peucedanum officinale; WAGNER[4]) wies die Identität beider Stoffe nach, was aber von POPPER[5]) wieder bestritten worden ist. Das Imperatoria-„Peucedanin" soll, mit HCl behandelt, kein Oreoselon liefern, während das Peucedanin aus Peuced. officinale Oreoselon gibt, eine phenolartige Substanz, neben Methylchlorid [HLASIWETZ[6])]; es ist also ein Methyläther des Oreoselon. JASSOY[7]) gibt dem Peucedanin die Formel $C_{15}H_{14}O_4$ respektive $C_{14}H_{11}O_3 \cdot OCH_3$. Auch das in der Wurzel und in den reifen Früchten von Peuced. Oreoselinum enthaltene Athamantin: WINCKLER, SCHNEDERMANN, GEYGER, HLASIWETZ, HEUT[8]) liefert mit HCl gekocht Oreoselon. Athamantin $C_{24}H_{30}O_7$, wird aber bis jetzt als verschieden vom Peucedanin angesehen. Mit Athamantin verwandt soll ferner das von FELDMANN[9]) aus der Wurzel von Laserpitium latifolium beschriebene Laserpitiin sein. Nach KÜLZ[10]) ist dessen Formel $C_{15}H_{22}O_4$; es gibt mit alkoholischer Salzsäure Methylcrotonsäure und Laserol $C_{20}H_{30}O_5$. Ostruthin, von GORUP BESANEZ[11]) aus der Wurzel von Imperatoria Ostruthium angegeben, hat nach JASSOY[7]) die Zusammensetzung $C_{18}H_{20}O_3$, ist in Alkalien mit gelber Farbe und starker blauer Fluoreszenz löslich, hat Aldehydcharakter. MERCK[12]) gibt als Begleitstoff noch an Osthin und Oxypeucedanin. JASSOY hat das Vorkommen von Peucedanin in der Imperatoriawurzel nicht bestätigen können. Pimpinellin, ein kristallinischer Stoff aus der Wurzel von Pimp. Saxifraga L.: BUCHHEIM, HEUT[13]). Cicutoxin, der Giftstoff der Wurzel von Cicuta virosa, ist nach BOEHM[14]) zu 3,5 Proz. der trockenen Wurzel vorhanden, nur als amorphe, zähflüssige Substanz bekannt, löslich in heißem Wasser und verdünnten Alkalien. Oenanthotoxin, aus der Wurzel von Oenanthe crocata, wurde in neuerer Zeit durch POHL[15]) untersucht; hat einen geringeren C-Gehalt als Cicutoxin. Cornin: Bitterstoff der Wurzelrinde von Cornus florida, kristallinisch: FREY[16]); damit wahrscheinlich identisch die von GIBSON[17]) aus Corn. circinnata angegebene Substanz.

1) F. WEISS, Chem. Centr., 1888, Bd. II, p. 1071. — 2) OSANN, WACKENRODER, Berzelius' Jahresber., Bd. XII, p. 273 (1833). — 3) SCHLATTER, Lieb. Ann., Bd. X, p. 201 (1833); ERDMANN, Journ. prakt. Chem., Bd. XVI, p. 42 (1839); ROTHE, ibid., Bd. XLVI, p. 371 (1849). — 4) R. WAGNER, Journ. prakt. Chem., Bd. LXI, p. 503 (1854). — 5) M. POPPER, Monatshefte Chem., Bd. XIX, p. 268 (1898). — 6) H. HLASIWETZ, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 651 (1874); H. u. WEIDEL, Lieb. Ann., Bd. CLXXIV, p. 67 (1874). — 7) A. JASSOY, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 544 (1890); G. HEUT, Lieb. Ann., Bd. CLXXVI, p. 70 (1875); E. SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, p. 662 (1899). — 8) G. SCHNEDERMANN u. F. L. WINCKLER, Lieb. Ann., Bd. LI, p. 315 (1844); GEYGER, ibid., Bd. CX, p. 359. — 9) A. FELDMANN, Lieb. Ann., Bd. CXXXV, p. 236 (1865). — 10) R. KÜLZ, Arch. Pharm., Bd. CCXXI, p. 161 (1883); O. KRÜGER, Just bot. Jahresber., 1877, p. 631. — 11) E. v. GORUP BESANEZ, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 564 (1874); Lieb. Ann., Bd. CLXXXIII, p. 321 (1876). — 12) MERCK, Bericht 1895. — 13) BUCHHEIM, Arch. Heilkunde, Bd. XIV, p. 37 (1872); G. HEUT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, p. 162 (1898). — 14) R. BOEHM, Arch. exp. Path., Bd. V, p. 281; POLEX, Berzelius' Jahresber., Bd. XX, p. 325 (1841). — 15) J. POHL, Arch. exp. Path., 1894, Bd. XXXIV, p. 258; GERDING, Journ. prakt. Chem., Bd. XLIV, p. 175 (1848). — 16) A. G. FREY, Amer. journ. pharm., Vol. LI, p. 390 (1879). — 17) R. GIBSON, ibid., Bd. LII, p. 433 (1880).

Sympetalen: Embeliasäure aus den Früchten der Embelia ribes [Myrsinaceae, WARDEN[1])] wurde von HEFFTER und FEUERSTEIN[2]) als eine Säure $C_7H_3O_2 \cdot (OH)_2 \cdot C_{11}H_{23}$ mit Chinonstellung der beiden O-Atome erkannt. Die von den Blattdrüsen verschiedener Primulaarten (obconica, sinensis) produzierten Giftstoffe hat KOBERT[3]) untersucht; ihre chemische Natur ist nicht näher bekannt. Gelsemiumsäure im Rhizom von Gelsem. sempervirens (Loganiaceae): ROBBINS, WORMLEY[4]) ist wohl mit β-Methylaeskuletin identisch. Gentiol $(C_{10}H_{16}O)_3$, rotvioletter Farbstoff aus der Blumenkrone von Gentiana verna: GOLDSCHMIEDT und JAHODA[5]). Morrenol $C_{14}H_{22}O$ oder $C_{15}H_{24}O$, in den Früchten der Morrenia brachystephana (Asclepiad): ARATA und GELZER[6]). Asclepion im Rhizom von Asclepias Cornuti Dec.: HINCHMAN[7]); kristallisierbar. Capsaicin. Seit BRACONNOT[8]) waren viele Bemühungen dahin gerichtet, das scharfe Prinzip der Capsicumfrüchte kennen zu lernen, doch sind bis jetzt sichere Resultate kaum erzielt worden. A. MEYER[9]) wies nach, daß der scharfschmeckende Stoff ausschließlich in den Placenten der Frucht lokalisiert ist; ISTVANFFY[10]) behauptet allerdings, es sei mikrochemisch auch in der Perikarp-Epidermis und im Samen nachzuweisen. Die Benennung „Capsaicin“ rührt von THRESH[11]) her, welcher den Stoff aus dem Benzolextrakt kristallinisch gewann und ihm die Formel $C_6H_{14}O_2$ zuteilte. PABST[12]) erklärte jedoch das scharfe Prinzip für eine amorphe Harzsäure, und MÖRBITZ[13]) beschreibt als „Capsacutin“ ein kristallinisches N-haltiges Präparat der Zusammensetzung $C_{35}H_{54}N_3O_4$. MICKO[14]) gab dem Capsaicin die Formel $C_{18}H_{28}NO_3$. Nach der Hydrolyse mit HCl wurden im Reaktionsgemische Alkaloidreaktionen beobachtet. Eine mit überschüssigem Platinchlorid versetzte alkoholische Capsaicinlösung zeigt beim Verdunsten Vanillingeruch. Die übrigen aus Zingiberaceen stammenden „pungent principles“ von THRESH[15]) sind das Gingerol $x(C_5H_8O)$ aus Ingwer, zähflüssig, von sehr scharfem Geschmack; Paradol aus den Samen von Amomum Melegueta, wenig verschieden vom Gingerol; Alpinol aus dem Rhizom von Alpinia officinarum.

Eriodictyonsäure im Alkoholextrakt von Er. glutinosum (Hydrophyllaceae) $C_{14}H_{18}O_5$: A. QUIRINI[16]). Bignoniaceen: Crescentiasäure aus dem Fruchtfleische der Crescentia Cujete: PECKOLT[17]). Oroxylin aus der Rinde von Oroxylum indicum: NAYLOR[18]); $C_{19}H_{14}O_6$, mit 3 OH-

1) C. J. H. WARDEN, Pharm. journ. Tr., Vol. XVIII, p. 601 (1888), Bd. XIX, p. 305. — 2) A. HEFFTER u. W. FEUERSTEIN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 15 (1900). — 3) R. KOBERT, Münchn. med. Wochenschr., 1900, p. 1644; NESTLER, Hautreizende Primeln, 1904. — 4) ROBBINS, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1182; WORMLEY, Amer. journ. pharm., Vol. I (1870), Vol. LIV, p. 337 (1882). — 5) G. GOLDSCHMIEDT u. R. JAHODA, Monatsh. Chem., Bd. XII, p. 479 (1891). — 6) P. ARATA u. C. GELZER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 1849 (1891). — 7) W. L. HINCHMAN, Amer. journ. pharm., Vol. LIII, p. 433 (1881). — 8) BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2), Tome VI, p. 122 (1817); BUCHHEIM, Arch. Path., Bd. XXIV (1872); FLEISCHER, Arch. exp. Path., Bd. IX, p. 117. — 9) A. MEYER, Pharm. Ztg., Bd. XXXIV, p. 130 (1889). — 10) G. ISTVANFFY, Just bot. Jahresber., 1891, Bd. I, p. 65. — 11) J. C. THRESH, Pharm. journ. Tr., 1876, Vol. I, p. 941; Vol. VII, p. 21, 259, 473 (1877). — 12) TH. PABST, Arch. Pharm., Bd. CCXXX, p. 108. — 13) J. MÖRBITZ, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 593. — 14) K. MICKO, Zeitschr. Untersuch. Nahr.- u. Genußmitt., 1898, p. 818; 1899, p. 411. — 15) THRESH, Just bot. Jahresber., 1879, Bd. I, p. 377; Ber. chem. Ges., Bd. XVII, Ref. p. 613 (1884). — 16) A. QUIRINI, Zeitschr. allg. österr. Apothek.-Ver., Bd. XXVI, p. 159 (1888). — 17) TH. PECKOLT, Pharm. Rundsch., 1884, p. 166. — 18) W. A. NAYLOR und CHAPLIN, Pharm. journ. Tr., 1890, p. 257; NAYLOR u. DYER, Journ. chem. soc., Vol. LXXIX, p. 354 (1901); Proc. chem. soc., Vol. XVII, p. 148 (1901).

Gruppen; goldgelbe Kristalle. Carobin in Blättern und Rinde der Jacaranda procera Spreng.: PECKOLT[1]); kristallinischer Bitterstoff. Außerdem die kristallisierende Carobasäure und Steocarobasäure von den Blättern angegeben. Sesamin $C_{18}H_{18}O_5$, aus dem Sesamöl durch TOCHER[2]) dargestellt. Adhatodinsäure aus den Blättern der Justicia Adhatoda: HOOPER[3]). Welche Inhaltsstoffe die von WEISS[4]) an Acanthaceenblättern beobachtete Gelbfärbung des Epidermiszellinhaltes mit H_2SO_4 verursacht, ist nicht untersucht.

Rubiaceen: Ipecacuanhasäure, amorpher, vielleicht glykosidischer Stoff der Uragoga Ipecacuanha, welcher die antidysenterische Wirkung des Rhizoms bedingt: KIMURA[5]). Vieirin, ein von der Rinde der Cinchona ferruginea angegebener Stoff: DA PORCIUNCULA[6]). Viburnin: Bitterstoff aus der Rinde von Viburnum prunifolium L. und Opulus: VAN ALLEN, HOLFERT, KRÄMER[7]).

Myriocarpin, ein toxischer nicht glykosidischer Stoff aus der Frucht von Cucumis myriocarpa: ATKINSON[8]). Eine ganze Reihe von Bitterstoffen aus Cucurbitaceen (zum Teil vielleicht Glykoside?) hat PECKOLT[9]) neu angegeben.

Compositae: Eupatorium Ribaudianum enthält nach BERTONI[10]) einen äußerst wirksamen Süßstoff noch unbekannter Art. Guacin, aus Mikania Guaco: FAURÉ[11]). Tarchoninalkohol, in den Blättern von Tarchonanthus camphoratus. Helenin und Alantolakton; kristallisierbare Stoffe aus der Wurzel von Inula Helenium, wurden schon 1787 durch HOFFMANN untersucht, später von GERHARDT[12]), in neuerer Zeit durch KALLEN, LEHMANN, BREDT und POSTH[13]). Alantolakton $C_{15}H_{20}O_2$ ist aufzufassen als Lakton

$$C_{14}H_{20}\left\langle\begin{matrix}CO\\ |\\ O\end{matrix}\right. \quad \text{der Alantolsäure} \quad C_{14}H_{20}\left\langle\begin{matrix}COOH\\ \\ OH\end{matrix}\right.$$

Mit Zinkstaub destilliert liefert es Naphthalin. BREDT und POSTH vermuten im Alantolakton einen Hexohydronaphthalinrest. Nach SPRINZ[14]) ist das Helenin der älteren Autoren dem Alantolakton isomer, und als Isoalantolakton zu bezeichnen; beide Stoffe zeigen große Ähnlichkeiten. Solanthsäure, $C_9H_{10}O_{10}$, sublimierbar, aus Blüten und Stengeln von Helianthus annuus: BRÄUTIGAM[15]). Amorpher Bitterstoff $C_{11}H_{16}O_4$, in den Blüten von Tanacetum officinale: LEPPIG[16]). Neutraler N-freier Bitterstoff aus Parthenium Hysterophorus: ARNY[17]). Myriogynesäure, im Wasserextrakte von Myriogyne minuta und Cunninghamii: F. v. MÜLLER und RUMMEL[18]). Santonin, der wirksame Stoff in den Blütenköpfchen

1) TH. PECKOLT, Pharm. journ. Tr., Vol. XII, p. 812 (1882). — 2) J. F. TOCHER, ibid., Vol. LII, p. 700. — 3) D. HOOPER, ibid., (3), Vol. XVIII, p. 841 (1888). — 4) A. WEISS, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. XC (I), p. 79 (1884). — 5) KIMURA, Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 1247. — 6) J. T. DA PORCIUNCULA, Just bot. Jahresber., 1878, Bd. I, p. 255. — 7) H. VAN ALLEN, Amer. journ. pharm., Vol. LII, p. 439 (1880); J. HOLFERT, Pharm. Centralhalle, 1890, p. 37. — 8) G. A. ATKINSON, Pharm. journ. Tr., Vol. XVIII, p. 1 (1887). — 9) TH. PECKOLT, Ber. pharm. Ges., Bd. XIV, p. 308 (1904). — 10) BERTONI, Just bot. Jahresber., 1902, Bd. II, p. 5. — 11) FAURÉ, Berzelius' Jahresber., Bd. XVII, p. 313 (1838). — 12) CH. GERHARDT, Ann. chim. phys. (3), Tome XII, p. 188 (1844). — 13) J. KALLEN, Ber. chem. Ges., Bd. VI, p. 1506 (1873); Bd. IX, p. 154 (1876); TH. LEHMANN, Arch. Pharm., Bd. CCXXII, p. 699 (1884); J. BREDT u. W. POSTH, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXV, p. 349 (1895). — 14) J. SPRINZ, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 775 (1901). — 15) W. BRÄUTIGAM, Pharm. Ztg., Bd. XLIV, p. 638 (1899). — 16) O. LEPPIG, Dissert. Dorpat, 1882. — 17) H. V. ARNY, Just bot. Jahresber., 1897, Bd. II, p. 114. — 18) F. v. MÜLLER u. L. RUMMEL, Zeitschr. österr. Apothek.-Ver., Bd. XVI, p. 489 (1878).

der Artemisia Cina, 1830 entdeckt durch KAHLER und ALMS[1] („Cinin"), durch HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN[2]) auch in Art. gallica W. nachgewiesen, und dürfte noch in anderen Artemisiaarten aus der Verwandtschaft der genannten Species vorkommen. Santoninhaltige Lösungen mit schwach eisenhaltiger H_2SO_4 erwärmt, geben eine Violettfärbung [NEUMANN, BETTINK[3]]. THÄTER[4]), welcher Santonin in den Blütenköpfchen von A. maritima nachwies, fand als charakteristische Farbenreaktion eine Purpurfärbung beim Erwärmen einer Mischung von alkoholischer Santonin- und alkoholischer Furfurollösung mit H_2SO_4. Santonin erhält man durch Auskochen des Materials mit Kalkwasser, aus A. Cina 1,5—2,3 Proz. Es ist wahrscheinlich im Gewebe der Hüllkelchblätter lokalisiert. Um die Chemie des Santonins haben sich besonders italienische Chemiker: CANNIZZARO und Mitarbeiter, SESTINI, FRANCESCONI und andere[5]) große Verdienste erworben. In einer Monographie hat WEDEKIND[6]) die Santoninchemie übersichtlich dargestellt. Santonin $C_{15}H_{18}O_3$, dessen Kristalle sich im Sonnenlicht rasch gelb färben, ist nach CANNIZZARO das Lakton der Santoninsäure. Die Wirkung des Lichtes beruht auf Überführung in die isomere Photosantonsäure. Mit Natriumamalgam reduziert gibt Santonsäure die Hydrosantonsäure $C_{15}H_{22}O_4$; durch Erhitzen mit JH und rotem Phosphor erhält man die einbasische santonige Säure $C_{15}H_{20}O_3$. Letztere liefert mit Barytbehandlung Dimethylnaphthol. CANNIZZARO gab dem Santonin folgende Konstitution:

```
        CH    CH·CH3
      /   \ CH /   \
   HC       |       CO
   |        |       |
   HC       |       CH—CH—CH2—CO
      \   / CH \   /      \      /
        CH      CH          \  /
                |            O
               CH3
```

Demnach wäre Santonin als Naphthalinderivat aufzufassen. KLEIN[7]) versuchte die Bildung des Naphthalinringes als sekundäre Reaktion zu deuten und leitete das Santonin von einem sesquiterpenartigen Kohlenwasserstoff ab. Aus Artemisia maritima stellte MERCK[8]) das Artemisin

1) KAHLER u. ALMS, Berzelius' Jahresber., Bd. XI, p. 290 (1832); ALMS, ibid., Bd. XII, p. 257 (1833). — 2) E. HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., Tome C, p. 804. — 3) A. NEUMANN, Dissert. Dorpat, 1883; H. WEFERS-BETTINK, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 509; F. BERTOLO, Gazz. chim. ital., Vol. XXIX (II), p. 102 (1899). — 4) K. THÄTER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, p. 401 (1897); Bd. CCXXXVII, p. 626. Santoninbestimmung: J. KATZ, ibid, Bd. CCXXXVII, p. 245 (1899); WELMANS, Pharm. Ztg., Bd. XLIII, p. 908 (1898). — 5) F. SESTINI, Gazz. chim. ital., Vol. V, p. 21 (1875); Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1689 (1876); S. CANNIZZARO, ibid., p. 1690; CANNIZZARO u. VALENTE, Gazz. chim., Vol. VIII, p. 309 (1878); CANNIZZARO u. CARNELUTTI, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1574 (1879); ibid., Bd. XIII, p. 1516 (1880); CARNELUTTI u. NASINI, ibid., p. 2208, 2430; NASINI, Gazz. chim. ital., Vol. XIII, p. 120, 375 (1883); CANNIZZARO, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 2746 (1885); Bd. XIX, p. 2260 (1886); VILLAVECCHIA, ibid., Bd. XVIII, p. 2859 (1885); FRANCESCONI u. VENDITTI, Gazz. chim. ital., Vol. XXXII (I). p. 281; MONTEMARTINI, ibid., p. 325 (1902); FRANCESCONI u. FERRULLI, ibid., Bd. XXXIII (I), p. 188 (1903); FRANCESCONI u. MAGGI, ibid., Bd. II, p. 65 (1903); Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 2667 (1903). — 6) E. WEDEKIND, Die Santoningruppe, 1903; WEDEKIND u. A. KOCH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 421 (1905). — 7) J. KLEIN, Arch. Pharm., Bd. CCXXX, p. 449 (1892); Bd. CCXXXI, p. 213 (1893). — 8) E. MERCK, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 436.

dar, welches nach seiner Zusammensetzung $C_{15}H_{18}O_4$ als Oxysantonin zu deuten wäre. Doch konnte BERTOLO[1]) daraus durch Reduktion Santonin nicht darstellen, und nach FREUND und MAI[2]) ist das aus Artemisin bei der Reduktion mit Zinkstaub zu erhaltende Dimethylnaphthalin verschieden vom 1,4-Dimethylnaphthalin, welches man aus Santonin gewinnt. Eine Substanz $C_{52}H_{51}O_{20}$ erhielten ADRIAN und TRILLAT[3]) in gelben Kristallen aus Artemisia Absinthium als Begleiter des Absinthin; sie gab mit $FeCl_3$ eine schwarze Fällung, mit Jodjodkali einen indigoblauen Niederschlag. Außerdem Anabsinthin, $C_{18}H_{24}O_4$, kristallinisch, farblos. Arnicin, der kristallisierende Bitterstoff aus Blüten und Wurzel von Arnica montana $C_{20}H_{30}O_4$: LEBOURDAIS, WALZ[4]). Seneciosäure, ungesättigte Säure $C_5H_8O_2$ aus Senecio Kämpferi, verschieden von Tiglin- und Angelikasäure: SHIMOYAMA[5]).

Farbstoffe der Blüten von Carthamus tinctorius sind nach den Untersuchungen von SCHLIEPER, SALVÉTAT, MALIN[6]) das wasserlösliche Safflorgelb, $C_{24}H_{30}O_{15}$, welches in den Zellen im Zellsaft gelöst vorkommt [WIESNER[7])], und ferner das wasserunlösliche Carthamin $C_{14}H_{16}O_7$, schon von DÖBEREINER[8]) als Carthaminsäure 1819 angegeben, das rote Pigment des Safflors. In der Droge sind die Protoplasmareste hiervon tingiert. Neuere Untersuchungen über diese Farbstoffe fehlen anscheinend. Cnicin, der Bitterstoff aus dem Ätherextrakt von Cnicus benedictus, in älterer Zeit von NATIVELLE und SCRIBE[9]) untersucht, amorph, nach SCHWANDNER[10]) $C_{20}H_{37}O_{10}$, soll ein Glykosid darstellen. Taraxacumbitterstoff: POLEX, SAYRE[11]).

Vierundfünfzigstes Kapitel: **Die stickstofffreien Endprodukte des pflanzlichen Stoffwechsels idioblastären Vorkommens.**

§ 1.

Die Sekret erzeugenden Idioblasten und die Sekretbildung.

Die verschiedenen stickstoffreien aromatischen Endprodukte des pflanzlichen Stoffwechsels, welche in besonderen Zellen oder Hohlräumen auftreten, werden häufig als „Exkrete" im physiologischen Sinne tatsächlich fortdauernd nach außen entleert, indem flüchtige Stoffe rasch verdampfen, Flüssigkeiten langsam verdunsten oder, sich an der Ober-

1) P. BERTOLO, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 937; 1902, Bd. II, p. 369. — 2) M. FREUND u. L. MAI, Chem.-Ztg., 1898, p. 203; Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 3717 (1901). — 3) ADRIAN u. A. TRILLAT, Compt. rend., Tome CXXVII, p. 874 (1898); Tome CXXVIII, p. 115 (1899). — 4) LEBOURDAIS, Ann. chim. phys. (3), Tome XXIV, p. 63; WALZ, Neues Jahrb. Pharm., Bd. XIII, p. 175; Bd. XV, p. 329. — 5) Y. SHIMOYAMA, Pharm. Ztg., 1893, p. 68. — 6) A. SCHLIEPER, Lieb. Ann., Bd. LVIII, p. 357 (1846); SALVÉTAT, Ann. chim. phys. (3), Tome XXV, p. 337 (1849); MALIN, Lieb. Ann., Bd. CXXXVI, p. 115 (1865). — 7) J. WIESNER, Rohstoffe d. Pflanzenreiches, 2. Aufl., Bd. II, p. 684 (1903). — 8) DÖBEREINER, Schweigg. Journ., Bd. XXVI, p. 266 (1819). — 9) F. SCRIBE, Compt. rend., Tome XV, p. 802 (1842); Journ. prakt. Chem., Bd. XXIX, p. 191 (1843). In Centaurea nigra: KEEGAN, Bot. Centr., Bd. XCVI, p. 575 (1904). — 10) C. SCHWANDNER, Beihefte bot. Centr., 1894, p. 527. — 11) POLEX, Berzelius' Jahresber., Bd. XX, p. 446 (1841); L. E. SAYRE, Amer. journ. pharm., 1895, p. 465.

fläche der Pflanze ansammelnd, allmählich abfließen: wie es bei den Hautdrüsen geschieht; sodann kann durch physiologische Entleerungsvorgänge der Inhalt von Sekretbehältern, die in Gewebe eingeschlossen sind, nach außen abgegeben werden und endlich auch durch Wundflächen Exkretion stattfinden. In der Regel bleiben aber die in Idioblasten und Sekreträumen im Innern der Gewebe gebildeten Stoffe zeitlebens als „Sekrete“ im engeren Sinne in der Pflanze unbenutzt im Stoffwechsel liegen und werden nie nach außen hin abgegeben.

Die Hautdrüsen bestehen meist aus den angeschwollenen Endzellen verschieden geformter Haare, oder aus einer sezernierenden Zellgruppe schild- oder schirmförmig oder becherförmig gebauter Trichome; die „Drüsenflächen“, bestehend aus Gruppen nebeneinanderliegender Epidermiszellen oder aus größeren sezernierenden Epidermisflächen (Viscaria) sind seltenere Vorkommnisse. Das Sekret sammelt sich unter der Cuticula der dasselbe produzierenden Zellen an, hebt dieselbe ab, und wird durch Sprengen der Cuticula nach außen entleert. Ledum und andere Ericaceen bieten Beispiele sog. „Zwischenwanddrüsen“, bei denen das Sekret zwischen die Zellen mehrzelliger Hautdrüsen entleert wird. Die Produktion des Sekretes erfolgt oft so reichlich, daß die ganze Oberfläche der Organe davon überdeckt wird, so bei den Knospen, wo die „Colleteren“ HANSTEINS als Exkretionsorgane fungieren[1]. Auch bei den „lackierten“ Blättern einer Reihe von Xerophyten [VOLKENS[2]] wird das Sekret durch Drüsengruppen der Blätter produziert, oder es stammt von Nebenblattorganen oder ist endogenen Ursprunges.

Als „innere Sekretbehälter“ mag man den Hautdrüsen die Gruppen der Sekretzellen (Sekretschläuche) und der Sekreträume gegenüberstellen. Wie DE BARY bemerkt, steht die Ausbildung der inneren Sekretbehälter mit der Ausbildung von Hautdrüsen in einer gewissen Korrelation, indem an Hautdrüsen reiche Pflanzen innere Sekretbehälter nicht zu besitzen pflegen, und umgekehrt. Ähnliche Korrelationen bestehen im Vorkommen von Milchröhren und inneren Sekretbehältern.

Sekretzellen, dauernd als Sekretionsorgane fungierende Idioblasten, enthalten im Jugendzustande Cytoplasma und Zellkern, im älteren Zustande aber nur Sekrettropfen. Sie sind bei Zingiberaceen, Araceen, Piper u. a. kugelige Zellen, die sich von den Grundgewebs-Parenchymzellen nur durch ihren eigentümlichen Inhalt unterscheiden. Sie können vereinzelt oder in kleinere Gruppen gestellt vorkommen. Längsreihen von sezernierenden Zellen, die durch partielle Querwandperforation miteinander in Kommunikation treten, oder durch Wände geschieden bleiben, sind nicht selten. Alle möglichen Organe können solche Idioblasten ausbilden, selbst das Nährgewebe der Samen (Gossypium). Merkwürdige Fälle sind die „inneren Drüsenhaare“ im Grundgewebe der Farnrhizome. Mitunter wird das Sekret in Gewebselemente entleert, die mit der Sekretion nichts zu tun haben, z. B. in Gefäße bei Rheum [KONINGSBERGER[3]].

Die Sekreträume wurden früher nach ihrer angeblichen Genese in „schizogene“ und „lysigene“ Sekreträume eingeteilt, je nachdem sie durch Auseinanderweichen von Zellen, d. h. als Interzellularräume entstanden seien, oder durch Zugrundegehen von sekretorischen Zellen als

1) Hierzu P. THEORIN, Just bot. Jahresber., 1878, Bd. I, p. 34. — 2) G. VOLKENS, Ber. bot. Ges., Bd. VIII, p. 120 (1890); ARCANGELI, Just bot. Jahresber., 1893, Bd. I, p. 316. — 3) J. C. KONINGSBERGER, Bot. Ztg., 1893, Bd. I, p. 85.

Gewebslücken aufgetreten sind. Besonders durch die eingehenden Studien TSCHIRCHS und dessen Schülern ist aber gezeigt worden, daß alle Sekreträume in den ersten Entwicklungsstadien „schizogen" sind und als Zwischenzellräume auftreten, während in älteren Lebensstadien der Hohlraum sich allmählich vergrößert auf Kosten der auskleidenden Zellen, welche kollabieren und ganz resorbiert werden, also „lysigen" wird. Die Sekreträume sind, wie bei Rutaceen typisch, kugelige Hohlräume, oder, wie bei Coniferen, Araliaceen, Umbelliferen, langgestreckte zylindrische Kanäle. Die Genese der Rutaceendrüsen wurde wesentlich schon von FRANK [1]) richtig gedeutet, und in neuerer Zeit hat SIECK [2]) in sehr gründlicher Weise den Entstehungsmodus derselben untersucht und in dem angedeuteten Sinne einheitlich aufgefaßt. Höchst beachtenswert sind die Feststellungen HABERLANDTS [3]) über die Möglichkeit, wie auf physiologischem Wege durch Auseinanderweichen der Epidermiszellen das Sekret aus den Ruta-Drüsen nach außen entleert werden kann. Über die „oblito-schizogenen" Sekreträume der Myrtaceen hat LUTZ [4]) aus TSCHIRCHS Laboratorium berichtet: auch diese Vorkommnisse hatte FRANK bereits richtig aufgefaßt. Von den Sekretkanälen wurden jene der Umbelliferen durch LANGE [5]) entwicklungsgeschichtlich aufgeklärt: sie entstehen durch Auseinanderweichen von vier aus einer „Initiale" hervorgegangenen Zellen. Für die Sekretgänge der Compositen sind die Angaben von TRIEBEL [6]) zu vergleichen. Für die Coniferenharzkanäle hat FRANK und N. J. C. MÜLLER [7]) die ältere Ansicht vom lysigenen Entstehungsmodus widerlegt. Von neueren Untersuchungen seien besonders jene von H. MAYR [8]) genannt. Die Erweiterung der erwähnten schizogen angelegten Sekreträume erfolgt in der Regel durch Wachstum und durch Obliteration der sezernierenden Zellen, nach TSCHIRCH aber auch durch Auflösung von Zellgewebe, wie in den Harzgallen der Coniferen [NOTTBERG [9])]. Das letztere dürfte ferner bei den sehr weiten Sekretgängen im Stamme von Copaifera der Fall sein [GUIGNARD [10])]. Bei der Produktion der ätherischen Öle in Blumenblättern kann man, nach den Ergebnissen von MESNARD [11]) zu urteilen, kaum von idioblastärer Sekreterzeugung mehr sprechen, indem nicht nur alle Epidermiszellen, sondern auch Mesophyllzellen sich an der Sekretion beteiligen, allerdings vor allem die ersteren. Nach TSCHIRCH [12]) scheinen auch im Irisrhizom bei der Produktion des ätherischen Öls analoge diffuse Sekretionsvorgänge im Spiele zu sein.

Bei der Besprechung der Vorgänge der Sekretbildung seien Sekretzellen und Sekreträume samt Hautdrüsen aus formalen Gründen gesondert betrachtet.

Die Sekretbildung in Ölzellen ist noch wenig untersucht. Meist wird angenommen, daß im Cytoplasma Sekretvakuolen auftreten, welche

1) A. B. FRANK, Beiträge z. Pflanzenphysiol. (1868). — 2) W. SIECK, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXVII, p. 197 (1895). Dort die Literatur zitiert. — 3) G. HABERLANDT, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CVII (I), p. 1221 (1898). Für Eucalyptus: O. PORSCH, Österr. Bot. Ztg., 1903, p. 265. — 4) G. LUTZ, Bot. Centr., Bd. LXIV, p. 145 (1895). — 5) J. LANGE, Bot. Centr., 1884, No. 30, p. 103; FINSELBACH, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 493 (1890). — 6) R. TRIEBEL, Nov. Act. Leopold., Tome L, No. 7 (1885). Dipterocarpaceae: P. GUÉRIN, Compt. rend., Tome CXL, p. 520 (1905). — 7) N. J. C. MÜLLER, Jahrb. wissensch. Botan., Bd. V, p. 385 (1867). — 8) H. MAYR, Das Harz der Nadelhölzer (1894), p. 12; TSCHIRCH, Die Harze, p. 342 (1900). — 9) NOTTBERG, Zeitschr. Pflanzenkrankheiten, Bd. VII, Heft 3. — 10) L. GUIGNARD, Compt. rend., Tome CXV, p. 673 (1892). — 11) E. MESNARD, Compt. rend., Tome CXV, p. 892; Tome CXVI, p. 526 (1892). — 12) TSCHIRCH, Die Harze, p. 391 (1900).

an Zahl und Größe zunehmen, während Cytoplasma und Zellkern regressiven Veränderungen unterliegen, bis in den Endstadien des Prozesses in der fertigen Ölzelle nur große Sekrettropfen enthalten sind. BERTHOLD[1]) fand, daß die Öltropfen in einer aus einer äußerst zarten Cellulosehaut gebildeten beutelförmigen Aussackung der Membran zuerst auftreten; hierdurch erscheinen die Öltropfen zunächst kurz gestielt. TSCHIRCH und sein Schüler BIERMANN[2]) haben die Angelegenheit bisher am ausführlichsten geprüft. Nach diesen Untersuchungen entsteht das Sekret innerhalb einer Schleimschicht an der Grenze von Hyaloplasma und Zellmembran; angeblich soll diese Schleimschicht aus einer Verschmelzung des Plasmas mit den innersten Zellhautschichten hervorgehen. Die Schleimschicht oder „resinogene" Schicht, wie sie TSCHIRCH nennt, nimmt nun, während in ihr zahlreiche Öltropfen erscheinen, an Mächtigkeit immer mehr zu und das Cytoplasma samt Zellkern geht zugrunde. Endlich tritt das Öl in den mittleren Hohlraum der Zelle aus und füllt das Zelllumen. Die Deutung dieser Beobachtungen ist derzeit kaum mit Sicherheit zu geben. Die resinogene Schicht ist nach TSCHIRCH in Wasser quellbar und speichert Jodgrün.

In den Harzgängen der Coniferen und in anderen Sekreträumen sah MEYEN[3]) wohl zuerst das Sekret als Produkt der Wandzellen an. Spätere Forscher, wie KARSTEN, WIGAND, WIESNER[4]) meinten, das Sekret als sekundäres Umwandlungsprodukt der Zellwände betrachten zu dürfen. Diese letztere Auffassung ist wohl durch die bereits MEYEN bekannt gewesene Tatsache entstanden, daß es nicht gelingt, fertiges Sekret im Innern der Epithelzellen dieser Sekreträume sicher nachzuweisen. N. J. C. MÜLLER wollte allerdings, durch unzureichende Methoden irregeführt, Harztröpfchen im Inhalte der Epithelzellen gefunden haben, ja HANSTEIN[5]) glaubte gesehen zu haben, wie bei Hautdrüsen Sekrettröpfchen die Zellmembran durchdringen. Vorsichtige Untersucher, wie MAYR[6]), kamen aber immer wieder zu dem Ergebnis, daß innerhalb der Epithelzellen kein Sekret sicherzustellen sei. Auffallend ist die Angabe HÖHNELS[7]), daß bei Abies canadensis aus den trockenen Korkzellwänden Harz entstehe.

Für die Hautdrüsen ist es leicht zu beobachten, daß die Sekretansammlung nicht im Zelllumen, sondern unterhalb der Cuticularschicht der Zellmembran stattfindet, wodurch eine Abhebung der Cuticula erfolgt. Bei Viola soll nach HANSTEIN das Sekret die Cuticula passieren. Trotz dieser Beobachtungen nimmt man meist an, daß das Sekret im Protoplasma erzeugt wird und sich nach Durchtritt durch die inneren Membranschichten unterhalb der Cuticula ansammelt [BEHRENS, HABERLANDT[8])].

TSCHIRCH[9]) kam nun zur Überzeugung, daß die Harzbildung bei Coniferen und Umbelliferen in einer gegen den Harzgang gerichteten äußeren verschleimten Partie der Zellmembranen des Epithels erfolgt.

---

1) G. BERTHOLD, Protoplasmamechanik, p. 25—26 (1886). — 2) R. BIERMANN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, p. 74 (1898); TSCHIRCH, Die Harze, p. 387. — 3) F. MEYEN, Neues System d. Pflanzenphysiol., Bd. II, p. 486 (1838). — 4) KARSTEN, Bot. Ztg., 1857; WIGAND, Bot. Ztg., 1850; Jahrb. wiss. Bot., Bd. III, WIESNER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 1865. Auch HANAUSEK, MÖLLER u. a. spätere Forscher. — 5) HANSTEIN, Bot. Ztg., 1868. — 6) MAYR, Bot. Centr., Bd. XX, p. 87 (1884). Auch TSCHIRCH, A. MEYER. — 7) F. v. HÖHNEL, Bot. Ztg., 1882, p. 164. — 8) J. BEHRENS, Ber. bot. Ges., Bd. IV, p. 400 (1886); HABERLANDT, Physiol. Pflanzenanat., 3. Aufl., p. 451 (1904). — 9) TSCHIRCH, Ber. bot. Ges., Bd. XI, p. 201 (1893); Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXV, p. 375 (1893); Bot. Centr., Bd. LX, p. 289 (1894).

welche auch hier als „resinogene Schicht“ oder „Schleimmembran“ zu bezeichnen ist. BÉCHERAZ[1]) verfolgte diese Vorgänge sodann für die Compositen, Dipterocarpaceen u. a. näher, SIECK[2]) an den runden Sekreträumen der Rutaceen: allenthalben mit analogen Ergebnissen. Die resinogenen Membranpartien werden bei den Rutaceendrüsen kappenförmig weit vorgestülpt, werden immer ölreicher, bis sie platzen und das Öl in den Interzellularraum entleeren; Cytoplasma und Zellkern schwinden während dieser Prozesse. TSCHIRCH[3]) läßt es übrigens dahingestellt, ob die resinogene Schicht noch zur Zellmembran zu rechnen ist oder nicht. Hier gehen also die sezernierenden Zellen regressive Veränderungen ein. Bei den Harzgängen der Coniferen etc. scheint das Epithel jedoch dauernd zu funktionieren, vielleicht weil es mit nicht sezernierenden lebenden Zellen in ungestörtem Kontakte bleibt; doch dürfte auch hier Ablösung und Tod von Epithelzellen vorkommen. SCHWABACH[4]) meinte neuerdings Harztröpfchen in den Epithelzellen der Coniferenharzgänge gefunden zu haben, doch sind die von TSCHIRCH[5]) erhobenen Einwände, daß die Tröpfchen teils durch Präparation dahin gelangt sein können, teils mit Harz überhaupt nichts zu tun haben, nicht genügend widerlegt worden. Im Anschlusse an die Forschungen TSCHIRCHS hat HÖHLKE[6]) auch für die inneren und äußeren Drüsen der Polypodiaceen die Ansicht von der Existenz einer resinogenen Membranschicht vertreten. Hier sind bekanntlich die einzelligen, in die Interzellularen hineinragenden Drüsen (im Wurmfarnrhizom von METTENIUS und dann von SCHACHT[7]) beschrieben) vollständig den Drüsen der Spreuschuppen gleich. Für die Hautdrüsen ist es nicht in Abrede zu stellen, daß im Innern der sezernierenden Zellen, selbst der Stielzellen, Tröpfchen auftreten, die man als Sekret deuten kann: allerdings weiß man nicht, inwieweit dies mit Recht geschieht. TSCHIRCH, der auch hier eine subkutikuläre Resinogenschicht annimmt, meint sogar nachgewiesen zu haben, daß diese Tröpfchen von dem subkutikulären Sekret verschieden sind.

Heute ist es schwer, über die Tragweite der wichtigen Untersuchungen TSCHIRCHS[8]) ein abschließendes Urteil zu fällen. In der Voraussetzung, daß die Membranen der sezernierenden Zellen für die Sekrete nicht permeabel seien, stimme ich mit TSCHIRCH nicht überein. SCHWABACH hat übrigens experimentell gezeigt, daß sich ätherische Öle durch wasserdurchtränkte Membranen hindurchpressen lassen; man kann ferner an die interessanten Versuche von SCHMIDT[9]) über den Durchtritt fetter Öle durch Membranen lebender Zellen denken. Aber dieses beweist gar nichts für die Genesis der Sekrete, und ich halte TSCHIRCHS Feststellung, daß das Sekret in gewissen Membranschichten zuerst sichtbar zu werden pflegt, für sehr bedeutungsvoll. Wenn es sich auch kaum angeben läßt, wo die weitere Forschung über Sekretbildung einzusetzen haben wird, wird man jetzt schon dessen eingedenk

1) A. BÉCHERAZ, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 653 (1893); Bot. Centr., Bd. LX, p. 20 (1894); Mitteil. naturforsch. Ges. Bern, 1893, p. 74. — 2) S. Anm. 2, p. 628. — 3) TSCHIRCH, Bot. Centr., Bd. LXVIII, p. 212 (1896). — 4) E. SCHWABACH, Ber. bot. Ges., Bd. XVII, p. 291 (1899); Bd. XVIII p. 417 (1900). — 5) TSCHIRCH, Harze, p. 356, Anm. (1900); Ber. bot. Ges., Bd. XIX, p. 25 (1901). Vgl. jedoch HELLER, Flora 1904, p. 30. — 6) F. HÖHLKE, Beihefte Bot. Centr., Bd. XI, p. 8 (1902). — 7) METTENIUS, Filices hort. bot. Lipsiens., 1856, p. 92; SCHACHT, Jahrb. wiss. Bot., Bd. III, p. 352 (1863). — 8) Zusammenfassung derselben in „Festschrift für Schwendener“, 1899, p. 464 und TSCHIRCH, Die Harze (1900), p. 354. — 9) R. H. SCHMIDT, Flora, 1891.

sein müssen, daß möglicherweise chemische Wirkungen, vom Protoplasma ausgehend, in allen Wandschichten entfaltet werden, daß katalytische Wirkungen mannigfacher Art im Spiele sind und daß die unbekannten Bildungsmaterialien der Sekrete sowohl in den Membransubstanzen selbst, als auch in Stoffen, die vom Cytoplasma aus in die Membran eindringen, geboten sein können. In physiologischer Hinsicht sind gewisse Beziehungen der Harzbildung und Gummibildung nicht zu verkennen. Beiderlei Prozesse treten vikariierend auf bei den trachealen Verschlüssen in Wund- und Kernholz [TSCHIRCH und WILL[1])], meist handelt es sich um „Bassorin", oft auch um Harz; man kann nach TSCHIRCH ebensowohl eine „bassorinogene" Schicht wie eine Resinogenschicht beobachten. Von einschlägigem Interesse sind auch die pathologischen Harzproduktionen in den Harzzellen, die von NOTTBERG und TSCHIRCH[2]) studiert wurden. Hier sind Harzgänge (bei Tsuga canadensis) nicht vorhanden; die Gallen bestehen aus pathologischem Wundparenchym, dessen Matrix das Cambium ist und welches als Tracheidalparenchym ausgebildet ist. Das Sekret wird in den Parenchymzellen nach Art des Ölzellsekretes formiert und die Resinogenschicht kleidet die Zellwand rings aus. Sind die ganzen Zellen mit Harz erfüllt, so verschwinden die Zellmembranen selbst, zunächst die sog. „Interzellularsubstanz". Daß die Membranen in Harz übergehen, ist zweifelhaft; es macht die Resorption der Zellhäute nach TSCHIRCH eher den Eindruck einer sekundären Begleiterscheinung. Von physiologischem Interesse ist die Beobachtung von NOTTBERG, daß nach Verwundungen, z. B. im Holze von Abies pectinata, in der Umgebung der Wunde eine übernormale Vermehruug der Sekretbehälter erfolgt, ja sogar solche an Orten angelegt werden, wo sie normal nicht anzutreffen sind. Nach TSCHIRCH dürften Toluifera und Styrax normal in der sekundären Rinde keine Sekretbehälter führen. Die von MÖLLER[3]) studierte Sekretbildung in der Rinde von Liquidambar bietet ein sehr schönes Beispiel von einer rein pathologischen, durch Verwundungsreize veranlaßten Produktion von Sekreten. Den Harzfluß der Abietineen studierten zuletzt TSCHIRCH und FABER[4]). Man hat nach TSCHIRCH beim sog. Harzfluß überall den primär aus den normalen Sekretbehältern stammenden Sekreterguß zu unterscheiden von dem sekundären eigentlichen Harzfluß, welcher durch die abnorm reichlich im Wundholz gebildeten Sekretbehälter geliefert wird.

Aus dem Gesagten ergibt sich auch die Richtigkeit des biologischen Gesichtspunktes, Sekrete unter Umständen als Wundschutzmittel anzusehen, was DE VRIES[5]) näher ausgeführt hat.

§ 2.

Zur allgemeinen Biochemie der Sekrete.

Die von den Sekretzellen produzierten Ausscheidungen fallen im allgemeinen mit den landläufigen Begriffen: „ätherisches Öl", „Harz"

1) TSCHIRCH u. A. WILL, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVII, p. 369 (1899). Die Bildung des Gummi in den Sekretgängen der Sterculiaceen: L. MANGIN, Compt. rend., Tome CXXV, p. 725 (1897). — 2) NOTTBERG l. c.; TSCHIRCH, Harze, p. 393. — 3) J. MÖLLER, Zeitschr. österr. Apothek.-Ver., 1894, No. 29; 1896, p. 113. — 4) TSCHIRCH u. E. FABER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 249 (1901). Über die Schwarzföhre ferner J. MÖLLER, Just bot. Jahresber., 1878, Bd. II, p. 1183; TSCHIRCH, Flora, Bd. XCIII, p. 179 (1904). — 5) H. DE VRIES, Maandblad vor Naturwet., Bd. X, No. 5 (1880).

zusammen, Begriffe, die viel zu unbestimmt sind, um eine strenger wissenschaftliche Anwendung zuzulassen. Die Sekrete sind, wenigstens sofort nach der Produktion, stets Flüssigkeiten, welche meist komplizierte Gemenge verschiedener Flüssigkeiten, in welchen zahlreiche feste Stoffe gelöst vorkommen, darstellen. Das Lösungsmittel läßt sich durch Anwendung höherer Temperatur beseitigen (ätherisches, flüchtiges Öl), worauf ein fester Rückstand verbleibt, an dessen Zusammensetzung die amorphen sog. Harzstoffe hervorragenden Anteil nehmen. Die Quantität dieses festen Rückstandes kann sehr gering sein, wie bei vielen Hautdrüsensekreten, oder sehr bedeutend, wie im balsamartigen Inhalte der Coniferenharzgänge. Durch langsames Verdunsten der flüchtigen Stoffe kann auch häufig das natürlich vorkommende Sekret feste amorphe oder kristallinische Massen darstellen. Die Menge der vorhandenen festen Stoffe läßt sich kaum sicher bestimmen, weil beim Eintrocknen durch Polymerisations- oder Oxydationsvorgänge ein Teil des Lösungsmittels in feste Substanzen übergehen kann („Verharzen" ätherischer Öle). Beim ruhigen Stehen scheiden viele Sekrete kristallinische Niederschläge aus („Stearopten"). Die flüchtigen Sekretbestandteile haben oft intensiven Geruch.

Die Farbe der Sekrete ist meist leicht gelb, in dicker Schicht hochgelb. Von Interesse ist der blaue Farbstoff einiger Compositenöle („Azulen": Anthemis, Matricaria, Achillea), aber auch des Asa foetida-Öles: ein leicht veränderliches Pigment [1]). Die spektroskopischen Eigenschaften von ätherischen Ölen prüfte Tichomirow [2]); sie dürften nicht ohne Wichtigkeit sein.

Das spezifische Gewicht der Sekrete läßt sich wegen Stearoptenausscheidung häufig nur für einzelne Fraktionen (ätherisches Öl, Harz) gesondert bestimmen. Die Dichte der ätherischen Öle ist bei 15 ° 0,86 bis 1,18, meist unter 1 [3]). Bei den Harzen bewegen sich die Dichtezahlen von 1,08 bis 1,23, wie z. B. aus den Zahlen von Hager [4]) hervorgeht. Die Löslichkeit der Sekrete ist für Wasser am geringsten, worin sich die meisten Sekretstoffe gar nicht lösen, für Alkohol wechselnd, was zur Charakteristik pflanzlicher ätherischer Öle benutzbar ist, indem sich manche Öle in jedem Verhältnisse mit Alkohol mischen, andere sich mehr oder weniger stark mit Alkohol trüben [Hager, Waeber [5])]. In Äther, Benzol etc. lösen sich die meisten Sekretstoffe leicht.

In der Regel sind die Sekrete oder deren Lösungen optisch aktiv, was nicht nur als praktisch wichtiger Behelf bei der Untersuchung dienen kann, sondern auch mit Vorteil bei biochemischen Arbeiten als Hilfsmittel Verwendung findet, da sich Änderungen in der Zusammensetzung der Sekrete auf diesem Wege nachweisen lassen. In den Sekreten sind außerordentlich viele optisch aktive Substanzen des verschiedensten Drehungsvermögens enthalten. Hierzu sind u. a. Angaben von Flückiger und Symes [6]) zu vergleichen. Auch das refraktrometrische Verhalten der Sekrete beansprucht hohe Beachtung, für exaktwissen-

---

1) Über dessen Spektrum: R. Hock, Arch. Pharm., Bd. CCXXI, p. 17 (1883). — 2) W. A. Tichomirow, Chem. Centr., 1888, Bd. II, p. 1437. — 3) Vgl. die Tabelle in Wagners Jahresber. techn. Chem., 1887, p. 796; Symes, Just bot. Jahresber., 1879, Bd. I, p. 367. — 4) H. Hager, Pharm. journ. Tr. (3), Vol. X, p. 287 (1879); O. Schreiner u. Downer, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 43. — 5) H. Hager, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXII, p. 283 (1883); N. Waeber, Pharm. Zeitschr. Rußl., Bd. XXV (1886), No. 26. — 6) F. A. Flückiger, Arch. Pharm., Bd. CCX, p. 193 (1877); C. Symes, Just Jahresber., 1879, Bd. I, p. 367.

schaftliche Untersuchungen wohl noch mehr als die polarimetrische Untersuchung, weil man mit sehr kleinen Substanzmengen auslangt und auch mikroskopisch Identifizierungen oder Konstatierung von chemischen Veränderungen vornehmen kann. Tabellarische Angaben über die Brechungsexponenten käuflicher ätherischer Öle sind bei BORNEMANN [1]) einzusehen. Der Brechungsindex pflegt hoch zu sein, meist 1,46 bis 1,5.

Da in den Sekreten zahlreiche ungesättigte Kohlenstoffverbindungen auftreten, ist auch das Jodadditionsvermögen (Jodzahl) zu berücksichtigen. Doch hat hier die HÜBLsche Methode noch viel weniger Eingang gefunden als anderwärts. Einschlägige Daten lieferten DAVIES, SANGLÉ-FERRIER und CUNIASSE [2]). Manche ätherischen Öle (Terpentinöl u. a.) explodieren mit Jod. Die „Methylzahl" scheint für die ätherischen Öle nach den Untersuchungen von BENEDIKT und GRÜSSNER [3]) Bedeutung zu haben. Ebenso die „Säurezahl" und „Esterzahl", da eine große Zahl verseifbarer Ester in den Sekreten vorkommt; hierüber die Arbeiten aus dem Institut TSCHIRCHS über Harze, ferner DIETERICH u. a. Autoren [4]), zur „kalten Verseifung" die Angaben von HENRIQUES [5]).

Quantitative Methoden zur Bestimmung der Sekretmengen existieren kaum. Für die einzelnen Fraktionen, die man bei Destillation unter verschiedenen Temperaturen erhält, gelten die Vorschriften, welche für die darin enthaltenen Substanzen maßgebend sind. BENEDIKT und STRACHE [6]) haben noch Methoden zur Bestimmung der „Carbonylzahl" (mit Phenylhydrazin) mitgeteilt.

Qualitative Erkennungsmerkmale, besonders in mikrochemischer Hinsicht, sind für die Sekretstoffe im allgemeinen kaum anzugeben. Alkanna, Osmiumsäure werden zur Differentialdiagnose nur mit großer Vorsicht anzuwenden sein. PERROT [7]) verwendete „Violet de Paris" als Reagens auf flüchtige Öle, welches den Fetten keine Färbung erteilen soll. Nach MESNARD [8]) bilden ätherische Öle nach Behandlung der Schnitte mit HCl-Dämpfen Tropfen, fette Öle aber nicht. $AgNO_3$ läßt sich nach GLADDING [9]) zur Trennung von Fetten und Harzen benützen, indem harzsaures Ag in Äther löslich ist, fettsaures Ag aber nicht. Farbenreaktionen (Phloroglucin + HCl u. a.) lassen sich öfters verwenden (Eugenol, Anethol u. a. Phenole und Säuren) [CZAPEK [10])]. Auf Aldehyde kann man mit Fuchsin + $NaHSO_3$ reagieren; auch Schwefelreaktionen sind hier und da zu berücksichtigen etc.

Die bisherige chemische Erforschung der Sekrete hat gelehrt, daß in einzelnen Fällen darin aliphatische Stoffe prävalieren, wie in Ruta, Anthemis nobilis; man kennt aus Sekreten aliphatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Aldehyde, Säuren. Ein Teil dieser Stoffe ist merkwürdig, weil dieselben leicht in alicyklische und aromatische Verbindungen überzuführen sind. Es ist sodann eine große Reihe von Benzolderivaten: Phenole, Säuren, Aldehyde und Alkohole, als Sekret-

1) G. BORNEMANN, Die flüchtigen Öle, (1891), p. 82. — 2) R. H. DAVIES, Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 757; SANGLÉ-FERRIÈRE u. L. CUNIASSE, Journ. pharm. chim. (6), Tome XVII, p. 169 (1903). — 3) R. BENEDIKT u. A. GRÜSSNER, Chem.-Ztg., Bd. XIII, p. 872, 1087 (1889). — 4) TSCHIRCH, Harze 1900; K. DIETERICH, ibid. u. Pharm. Centralhalle, Bd. XL, No. 28 (1899). — 5) R. HENRIQUES, Zeitschr. angew. Chem., 1897, p. 398. — 6) R. BENEDIKT u. H. STRACHE, Monatshefte Chem., Bd. XIV, p. 270 (1893). — 7) PERROT, Chem. Centr., 1891, Bd. I, p. 1091. — 8) E. MESNARD, Compt. rend., Tome CXV, p. 892 (1892). — 9) TH. S. GLADDING, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 965 (1882). — 10) F. CZAPEK, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVII, p. 151 (1899).

bestandteile bekannt, und eine außerordentlich wichtige Rolle spielen bei den Sekreten die als Terpene bekannten Derivate von hydrierten Cymolen, welche ganz vorherrschend verbreitet sind. Viele andere Sekretbestandteile sind kompliziert aufgebaute, feste, kristallisierende Verbindungen von Säurecharakter: Harzsäuren. Davon scheinen viele mit Phytosterinen in gewissen chemischen Beziehungen zu stehen. TSCHIRCH hat nachgewiesen, daß Ester aromatischer Säuren (Benzoësäure, Zimtsäure u. a.) mit alkoholartigen Harzbestandteilen: „Resinolen" eine bedeutende Rolle bei der Zusammensetzung von Sekreten spielen. Ein Teil der Resinole hat gerbstoffähnlichen Charakter und wurde als Gruppe der „Resinotannole" zusammengefaßt. Die Resinolester nennt TSCHIRCH „Resine". Die Harzsäuren faßt TSCHIRCH als „Resinolsäuren" zusammen, die indifferenten, unverseifbaren, in Alkali unlöslichen Sekretstoffe nennt er „Resene". Analysen von ätherischen Ölen, Harzen wurden schon in älterer Zeit vielfach angestellt, so von SAUSSURE, DUMAS, WÖHLER, KANE[1]) und anderen Chemikern. In der Regel sind die Sekrete Gemische sehr sauerstoffarmer Substanzen; Kohlenwasserstoffe sind darunter weit verbreitet. Unter den Sekretstoffen finden sich die C-reichsten Verbindungen des Pflanzenkörpers (80 und mehr Proz. C). Insofern mag die Bildung dieser Stoffe als Teilerscheinung der physiologischen Abgabe des verarbeiteten Kohlenstoffes aufgefaßt werden. Da es sich um Übergang aliphatischer in aromatische C-Verbindungen handelt, ist beträchtliche Wärmeentwicklung, also Energieverlust mit diesen Umwandlungen verbunden, worauf BERTHELOT und RECOURA[2]) aufmerksam gemacht haben. Handelt es sich um flüchtige Hautdrüsensekrete, so geht der Kohlenstoff tatsächlich in Form von Exkret ab; in anderen Fällen wird er in peripheren, zur Abstoßung bestimmten Geweben in kompendiöser Form eliminiert. Im allgemeinen sind solche kohlenstoffreiche Sekrete um so massenhafter gebildet, je größer die Assimilationsintensität ist; Schattenpflanzen bilden nie so reichlich Sekrete, wie Sonnenpflanzen, und bekannt ist der Reichtum von flüchtigen Ölen und Harzen in der xerophytischen Mediterranflora und bei tropischen Gewächsen.

Die chemischen Vorgänge, die bei Bildung der Sekrete in Frage kommen, sind, soweit sie derzeit überhaupt zur Diskussion gestellt werden können, bei der Besprechung der einzelnen Sekretstoffgruppen behandelt; allgemeines läßt sich hierüber nicht sagen. Schon in älterer Zeit wurde vielfach an einen Zusammenhang mit „Gerbstoffen" gedacht; auch HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN[3]) haben sich mit dieser Eventualität befaßt. TSCHIRCH berichtet vielfach über Beobachtungen, die reichliches Vorkommen von Phloroglucin in den Sekretbehältern und in deren Umgebung betreffen. Dies braucht aber noch keinen genetischen Zusammenhang zu bedeuten, wiewohl zugestanden werden kann, daß Phloroglucin als chemisches Bindeglied zahlreicher aliphatischer und aromatischer Pflanzenstoffe angesehen werden mag. Gänzlich haltlos waren wohl die früheren Vorstellungen [hierzu auch MER[4])] über Übergang von Stärke und Cellulose in Harz; sie basierten nur auf mikro-

---

1) TH. DE SAUSSURE, Schweigg. Journ., Bd. XXVIII, p. 389, 403; Bd. XXIX, p. 165 (1820); DUMAS, Pogg. Ann., Bd. XXIX, p. 85 (1833); BOUSSINGAULT, Chemie u. ihre Beziehungen zur Landwirtschaft, Bd. I, p. 217. — 2) BERTHELOT u. RECOURA, Compt. rend., Tome CV, p. 141 (1887). — 3) E. HECKEL u. F. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., Tome CXIV, p. 1291. — 4) E. MER, Compt. rend., Tome CIV, p. 525 (1887).

skopischen Befunden. Erwähnt sei schließlich die interessante chemische Beziehung, die sich mitunter zwischen gleichzeitig in demselben Sekrete vorkommenden Stoffen, oder mit Stoffen, die diffus in der betreffenden Pflanze verbreitet sind, oder auch mit Stoffen verwandter Pflanzen ergibt. Zum Teil sind die chemischen Verbindungen in Sekreten Reduktions- und Oxydationsstufen von bestimmten Substanzen. CIAMICIAN hat auf die Beziehungen des Apigenins zum Apiol im Apiumfruchtöl aufmerksam gemacht und andere Fälle mehr.

Die ökologische Bedeutung der Sekretstoffe, welche zuletzt in einer Zusammenstellung von DETTE[1]) großenteils behandelt wurde, kann hier nur ganz kurz berührt werden. Daß die von Blüten produzierten Riechstoffe bei den Insektenbesuchen anlockende Agentien sind, wird neben der Wirkung der Blütenfarbe meist angenommen. PRIANISCHNIKOW[2]) hat die Einflüsse geprüft, welche auf den Blütenduft verstärkend und vermindernd wirken. MESNARD[3]) lenkte auf den Einfluß des Lichtes die Aufmerksamkeit. Zur Messung der Intensität der Riechstoffproduktion bediente sich dieser Forscher des Leuchtens von Phosphor als Reagens. Da es nach PASSY[4]) gelingt, durch Behandlung der Blüten mit passend konzentriert gewählten Salzlösungen die Duftstoffe durch Osmose zu gewinnen, und man durch Ätherausschüttelung die Substanzen aus den Salzlösungen rein erhalten kann, wäre auch diese Methode bei einschlägigen Untersuchungen in Betracht zu ziehen. Hinsichtlich der Blütensekrete sei auch noch auf die Untersuchungen von REGEL, BLONDEL und DAMMER[5]) verwiesen. Daß, wie JACQUEMIN[6]) annahm, die Blütenriechstoffe in den Blättern entstehen, und nicht lokal in den Blüten gebildet werden, kann nicht als hinreichend begründet angesehen werden. TYNDALL[7]) brachte die Produktion flüchtiger Sekrete in geistvoller Weise mit der hierdurch bedeutend verringerten Diathermanität der umgebenden Luft in Zusammenhang; nach dieser Hypothese wäre die Produktion rasch verdunstender Sekrete als eine Art Wärmeschutzmittel in trockenen heißen Klimaten anzusehen. Es haben jedoch nur wenige Forscher auf botanischer Seite sich der Ansicht angeschlossen, daß in dieser Wirkung eine hohe ökologische Bedeutung der Produktion ätherischer Öle zu erblicken sei; wie es scheint, ist diese Vorsicht berechtigt[8]). Eine ältere, in neuerer Zeit durch DIXON[9]) wieder zur Geltung gebrachte Meinung stellt eine Transpirationsverminderung als Wirkung ätherischer Öle in den Vordergrund; die Versuche DIXONS lassen aber auch andere Deutungen zu, weil die Transpirationshemmung durch die Öldämpfe anscheinend nie ganz ohne Schädigung der Blätter zu erzielen ist. Andere Forscher endlich, wie STAHL und DETTE, halten die ätherischen Öle für wirksame Schutzmittel der Pflanzen gegen pflanzenfressende Tiere, was aber ebenfalls nicht ohne Widerspruch geblieben ist[10]). Wie schon lange bekannt, sind die ätherischen Öle starke Gifte für höhere Pflanzen sowohl als für

1) C. DETTE, Flora 1893, p. 147. — 2) J. PRIANISCHNIKOW, Just bot. Jahresber., 1878, Bd. I, p. 602. — 3) E. MESNARD, Rev. gén. bot., Tome VI, p. 97 (1894); Compt. rend., Tome CXXII, p. 491 (1896); Rev. gén. bot., Tome VIII, p. 129 (1896). — 4) J. PASSY, Compt. rend., Tome CXXIV, p. 783 (1897). — 5) R. REGEL, Bot. Centr., Bd. XLV, p. 343 (1891); Act. hort. Petropol., Vol. XI, p. 345 (1892); R. BLONDEL, Bull. soc. bot., Tome XXXVI, p. 107 (1889); U. DAMMER, Just bot. Jahresber., 1892, Bd. I, p. 453. — 6) G. JACQUEMIN, Compt. rend., Tome CXXV, p. 114 (1897). — 7) TYNDALL, Die Wärme (1867), p. 408. — 8) Vgl. die Literaturangaben bei DETTE, l. c. — 9) DIXON, Bot. Centr., Bd. LXXVI, p. 137 (1898). — 10) Vgl. HABERLANDT, Physiol. Pflanzenanatom., 3. Aufl., p. 453 (1904).

Bakterien und Pilze. Für Bakterien und Pilze lieferte BOKORNY[1]) eine größere Reihe von Beobachtungen über die Toxizität verschiedener ätherischer Öle und stellte unter anderem fest, daß Terpentinöl noch in einer Konzentration von 1:50000 wirksam ist, Cymol schwächer. Über die toxischen Wirkungen des Kampfers teilte BURGERSTEIN[2]) Einzelheiten mit. Die ältere Literatur über Schädigung von Phanerogamen durch Dämpfe ätherischer Öle findet sich in einer Arbeit von HELLER[3]) zitiert. HELLER erbrachte auch den Nachweis, daß die ätherischen Öle durch die Gaswege in die Pflanzen eindringen, von den wasserimbibierten Zellmembranen aufgenommen werden und in das Zellinnere gelangen. Selbst die Cuticula vermag das Eindringen der Öldämpfe nicht ganz zu verhindern. Die Aufnahme gelöster Harze in lebende Zellen festzustellen, gelang HELLER nicht. Beachtenswert ist die Angabe, daß ölproduzierende Pflanzen gegen ihr eigenes Öl resistenter sind als fremde Pflanzen. Die Giftwirkung der einzelnen in den Sekreten enthaltenen Substanzen nimmt nach VANDEVELDE[4]) zu von den Alkoholen und Estern zu den Terpenen, Ketonen, Aldehyden und Phenolen. Im Tierkörper pflegen die terpenartigen Pflanzensekretstoffe unter geringeren Veränderungen wieder ausgeschieden zu werden. Terpenkohlenwasserstoffe werden hydroxyliert und als Terpenol-Glykuronsäureester mit dem Harne ausgeschieden[5]).

Bei der komplizierten Zusammensetzung der Drüsensekrete liegt der Gedanke nahe, daß die einzelnen Bestandteile miteinander in genetischer Beziehung stehen dürften und somit die Art der quantitativen und qualitativen Zusammensetzung in verschiedenen Entwicklungsstadien der Pflanze in bestimmter Weise verschieden ist. Experimentelle Studien auf diesem Gebiete besitzen wir derzeit nur von CHARABOT und dessen Mitarbeitern[6]), welche für eine Reihe von Pflanzen in verschiedenen Lebensperioden den Gehalt der ätherischen Öle an Alkoholen, Estern und Säure untersuchten. Allerdings scheinen die angewendeten Methoden noch einer Verbesserung fähig zu sein, und insbesondere dürfte die CHARABOTsche Trennungsmethode von Estern und Alkoholen mit 50-proz. Natriumsalicylat nicht für alle Fälle genügend sichere Resultate liefern [DARZENS und ARMINGEAT[7])]. CHARABOT untersuchte die Zusammensetzung des Öles der Bergamotte während der Fruchtreife, ferner Lavandula, Mentha piperita, die Orangenblätter, Artemisia Absinthium und Pelargonium. In den ersten Entwicklungsstadien pflegen nach CHARABOT die Alkohole zu überwiegen, dann folgt Esterbildung, durch Wasserabspaltung Bildung von Terpenen, endlich tritt in den assimilierenden

1) TH. BOKORNY, Kochs Jahresber. Gärungsorg., 1898, p. 116; Pflüg. Arch., Bd. LXXII, p. 555 (1899). — 2) A. BURGERSTEIN, Verhandl. zool. bot. Ges. Wien, 1884. — 3) A. HELLER, Flora 1904, p. 1. — 4) A. J. VANDEVELDE, Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 481; 1901, Bd. II, p. 440. — 5) Vgl. hierzu SCHMIEDEBERG u. MEYER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. III, p. 422; E. FROMM u. H. HILDEBRANDT, ibid., Bd. XXXIII, p. 579; FROMM u. CLEMENS, ibid., Bd. XXXIV, p. 385; HILDEBRANDT, ibid., Bd. XXXVI, p. 441, 452; Bd. XXXVII (1902). — 6) E. CHARABOT u. A. HÉBERT, Compt. rend., Tome CXXIX, p. 728 (1899); ibid., Tome CXXX, p. 257 (1900) u. 518, 923; Bull. soc. chim (3), Tome XXIII, p. 189 (1900); Ann. chim. phys. (7), Tome XXI, p. 207 (1900); Compt. rend., Tome CXXXII, p. 159; Tome CXXXIII, p. 390 (1901); Bull. soc. chim. (3), Tome XXV, p. 884 (1901) u. 955; Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 181 (1902); Tome CXXXVI, p. 1467, 1678 (1903); Bull. soc. chim. (3), Tome XXIX, p. 838 (1903); Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 380 (1904); CHARABOT u. G. LALOUE, ibid., p. 1513; CHARABOT u. HÉBERT, Ann. chim. phys. (8), Tome I, p. 362 (1904); Compt. rend., Tome CXXXIX, p. 608, 928 (1904); Tome CXL, p. 667 (1905). — 7) G. DARZENS u. P. ARMINGEAT, Bull. soc. chim. (3), Tome XXV, p. 1053 (1901).

Organen nach Aufhören der lebhaftesten Assimilationstätigkeit ein Stadium ein, in welchem die Terpenalkohole in Aldehyde oder Ketone durch Oxydation übergehen. Für Lavandula fand CHARABOT:

Ätherisches Öl	D_{15}	Drehg.	Säuregeh. 1000 ccm	Ester-gehalt Proz.	Drehung nach Verseifung Grad	freie Alkohole Proz.	Gesamt-alkohol Proz.
Pflanzen vor der Blütezeit	0,8849	—6,32	0,5241 g	36,6	—7,45	21,0	49,8
Blüh. Pflanzen	0,8854	—6,48	0,4716 „	40,4	—8,35	16,7	48,4
Abgebl. Pflanz.	0,8821	—6,50	0,3846 „	39,75	—9,10	18,9	50,25

Bei der Pfefferminze ist das Öl zum Anfange der Vegetation mentholreich, eine kleine Menge ist esterifiziert, Menthon ist nur wenig zugegen. Im Verlaufe der Entwicklung steigt die Mentholestermenge, und zwar findet diese Zunahme nur in den Blättern statt. Das Menthon nimmt während der Entwicklung, besonders zur Blütezeit, stetig zu. Bei Citrus Aurantium enthält das ätherische Öl aus den Blättern etwa 70 Proz. Linalool- und Geraniolester nnd 25—30 Proz. freie Alkohole, Limonen ist zum Beginn der Vegetation nur wenig zugegen. Bei der Blattentwicklung entstehen hier keine Ester, sondern es wird Limonen formiert. In den Blüten findet sich viel Limonen, wenig Alkohole, in den Fruchtschalen sind die genannten Alkohole fast verschwunden und das Limonen beträchtlich vermehrt. Artemisia Absinthium zeigte im Verlaufe der Vegetation starke Esterbildung von Thujol. Auch bei Pelargoniumarten nimmt der Estergehalt stetig zu beim Reifen der Pflanze, das Menthon entsteht hier erst nach Passieren des Höhepunktes der Vegetation. Die Esterbildung dürfte nach den Ansichten von CHARABOT und HÉBERT durch eine enzymatisch katalysierte Säurewirkung auf die Alkohole zustande kommen, denn die Esterbildung erfolgt außerhalb der Pflanze langsamer. Übrigens werden die leicht esterifizierbaren Terpenalkohole auch in der Pflanze am ausgiebigsten verestert. Alle Einflüsse, die auf die Chlorophyllassimilation günstig wirken, begünstigen auch Bildung und Esterifizierung der Terpenalkohole. Bei Begießen des Bodens mit Salzwasser trat bei Mentha eine deutliche Hemmung auf die Ausbildung der Terpenverbindungen ein. Als Hauptstätte der Sekretstoffbildung darf man nach CHARABOT bei den von ihm untersuchten Pflanzen die Laubblätter ansehen. ROURE-BERTRAND [1]) fand im jungen Citrusblatt die lebhafteste Neubildung von ätherischem Öl. Die genannten Forscher haben übrigens noch nicht genügend Klarheit gegeben, inwieweit die Chlorophylltätigkeit an sich bei der Bildung der Sekretstoffe eine ausschlaggebende Rolle spielt, und inwieweit die Sekretbildung während der ersten Entwicklungsstadien der Blätter vor Entfaltung der vollen Assimilationstätigkeit sich ihrem Maximum nähert. Bezüglich der Abgabe von Sekretstoffen an Blattstiele und Stamm differieren die Angaben. Bei Citrus (Mandarine) soll eine solche Wanderung wahrscheinlich sein, bei Pelargonium war dieselbe nicht sicherzustellen; daselbst sind auch die Blüten in der Tat geruchlos. Ebenso zeigt bei den Coniferen das Sekret zu verschiedenen Altersstadien der Organe wahrscheinlich verschiedene Zusammensetzung. Dies haben bereits die Untersuchungen von TRÖGER und BEUTIN [2]) über die Bestandteile des Kiefernnadelöls gezeigt.

1) ROURE-BERTRAND fils, Chem. Centr., 1904, Bd. I, p. 165. Nach CHARABOT u. HÉBERT (1905) sollen bei etiolierten Pflanzen von Ocimum Terpene verbraucht werden. — 2) J. TRÖGER u. A. BEUTIN, Arch. Pharm., Bd. CCXLII, p. 521 (1904).

Erwähnt sei, daß die Wände der Sekretbehälter in der Regel ein ähnliches mikrochemisches Verhalten zeigen, wie es bei verkorkten Membranen gefunden wird [ZACHARIAS[1]]; es sei dahingestellt, ob diese Ähnlichkeit eine tatsächlich analoge chemische Beschaffenheit betrifft. Doch dürften die Sekreträume von Zellmembranen umgeben sein, welche für die Sekretstoffe nicht permeabel sind.

§ 3.

Die einzelnen in den Sekreten vorkommenden Stoffe: aliphatische Verbindungen.

Kohlenwasserstoffe. Das n-Heptan wurde durch THORPE[2]) im Harzdestillate von Pinus Sabiniana Dougl. entdeckt, und durch VENABLE und RENARD[3]) bestätigt. Nach BLASDALE[4]) ist jedoch Heptan auch aus dem Sekrete von Pinus Jeffreyi und Murrayana, Abies concolor var. Lowiana und Pseudotsuga taxifolia zu erhalten. Es handelt sich um dasselbe Heptan $C_7H_{16} = CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3$, welches im amerikanischen Petroleum gefunden wird. Der Entstehungmodus dieses wahrscheinlich nativen Stoffwechselproduktes ist unbekannt. Hexadekan $C_{16}H_{34}$ ist wahrscheinlich im Stearopten des Rosenöls vorhanden. Pentadekan $C_{15}H_{32}$ wies ROMBURGH[5]) bei Kämpferia nach.

Hentriakontan $C_{31}H_{64}$ wurde aus den Blättern von Gymnema silvestre R. Br. (Wachsüberzug?) von POWER und TUTIN[6]) isoliert.

Alkohole der Fettreihe sind größtenteils als Ester in Sekreten zugegen, doch hat GUTHZEIT[7]) Methylalkohol und Äthylalkohol in nicht ganz reifen Früchten von Heracleum giganteum in freiem Zustande gefunden; man kennt ferner sekundäre Alkohole: Methyl-n-heptylcarbinol und Methyl-n-nonylcarbinol vom Sekrete der Ruta graveolens [POWER und LEES[8])]. Das Sekret der Ölbehälter der Heracleumfrüchte bietet eine reiche Ausbeute an Estern von Fettalkoholen, vorwiegend n-Hexyl- und n-Octylester der Essig-, Capronsäure und Buttersäure; ähnlich ist es auch bei Pastinaca und Anthriscus cerefolium [ZINCKE, FRANCHIMONT, GUTHZEIT, MÖSLINGER[9])]. Das Öl aus Anthemis nobilis enthält Ester von n-Butylalkohol, Isoamylalkohol und Hexylalkohol [BLAISE[10])]; der Hexylalkohol ist rechtsdrehend und ist ein n-β-Methylamylalkohol [ROMBURGH[11])]:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> CH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH.$$

Essigsäure-Cerylester gab HESSE[12]) von Tagetesblüten an.

1) ZACHARIAS, Bot. Ztg., 1879, p. 633. — 2) T. E. THORPE, Lieb. Ann., Bd. CXCVIII, p. 364 (1879); Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 850, 2175 (1879). — 3) F. P. VENABLE, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 1649 (1880); A. RENARD, Compt. rend., Tome XCI, p. 419 (1880). — 4) W. C. BLASDALE, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXIII, p. 162 (1901). — 5) VAN ROMBURGH, zit. Chem. Centr., 1903, Bd. I. p. 1086. — 6) F. B. POWER u. FR. TUTIN, Pharm. Journ. (4), Bd. XIX, p. 234 (1904); nach BURGESS und PAGE, Proceed. Chem. Soc., Vol. XX, p. 181 (1904) enthält Bergamottöl und Zitronenöl ein Octylen, C_8H_{16}. — 7) H. GUTHZEIT, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 2016 (1879); Lieb. Ann., Bd. CCXL, p. 243; Just bot. Jahresber., 1879, Bd. I, p. 286. — 8) F. B. POWER u. F. H. LEES, Proc. chem. soc., Vol. XVIII, p. 192 (1902). — 9) TH. ZINCKE, Lieb. Ann., Bd. CLII, p. 1 (1869); Ber. chem. Ges., Bd. IV, p. 822 (1871); GUTHZEIT, Lieb. Ann., Bd. CLXXVII, p. 344 (1875); W. MÖSLINGER, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 998 (1876); Lieb. Ann., Bd. CLXXXV, p. 26 (1877); J. VAN RENESSE, Lieb. Ann., Bd. CLXVI, p. 80 (1873). — 10) E. BLAISE, Bull. soc. chim. (3), Tome XXIX, p. 327 (1903). — 11) P. VAN ROMBURGH, Rec. trav. chim. Pays-Bas, Tome V, p. 219 (1887). — 12) O. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXVI, p. 87 (1893).

Fettsäuren der Essigsäurereihe und der Akrylsäurereihe sind in Sekreten als Ester sehr verbreitet, insbesondere Acetylester gehören zu den häufigsten Befunden. Freie Buttersäure kennt man vom Sekrete der Farndrüsen [EHRENBERG[1]], Isobuttersäure vom Öl der Arnikablüten und der Anthemis nobilis. Valeriansäure, und zwar Methyläthylessigsäure

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH \cdot COOH$$

enthält das Sekret in den Früchten von Angelica Archangelica und von Valeriana. Normalnonylsäure oder Pelargonsäure wurde durch PLESS[2] bei Pelargonium entdeckt und ist bei P. odoratissimum, roseum W. und capitatum Ait. nachgewiesen. Übrigens kommen die meisten Fettsäuren bis $C_9H_{18}O_2$ in ätherischen Ölen als vereinzelte Befunde vor. Von ungesättigten Säuren ist beobachtet Methakrylsäure

$$CH_2 = C <\!\! \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$$

bei Anthemis nobilis (BLAISE), ferner besonders α-β-Dimethylakrylsäure

$$\begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> C = C <\!\! \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$$

oder Angelikasäure. Die letztere kennt man von einer Reihe Umbelliferen: Angelica, Euryangium Sumbul, ferner von Anthemis nobilis. Die isomere Methylcrotonsäure oder Tiglinsäure, die für Anthemis früher angegeben worden war:

$$CH_3 - CH = C <\!\! \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$$

[KÖBIG, BEILSTEIN[3]], konnte BLAISE nicht darin auffinden. Wahrscheinlich ist Angelikasäure bei Anthemis Cotula vorhanden [HURD, SLOCUM[4]]. Von Oxysäuren sind als Befunde verzeichnet worden: Oxymyristinsäure bei Angelica Archangelica [MÜLLER, NAUDIN[5]], Oxypentadecylsäure bei Angelica (Wurzel) [CIAMICIAN und SILBER[6]]. Cascarillsäure ist nach THOMS[7] mit Undecylensäure nicht identisch.

Aldehyde und Ketone der Fettreihe sind bisher nur in wenigen Fällen in Sekreten vorgefunden. Oktylaldehyd und Nonylaldehyd kommt in Zitronenöl vor: SODEN und ROJAHN[8]; Nonylaldehyd wiesen WALBAUM und STEPHAN[9] auch im deutschen Rosenöl nach, Decylaldehyd in süßen Orangenschalen. Vom Edeltannenöl wird Decylaldehyd und Laurinaldehyd angegeben; in dem von einer Lauracee in Formosa stammenden „Apopin"öl soll sogar Formaldehyd vorkommen[10]. Von ali-

1) A. EHRENBERG, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 345 (1893). — 2) PLESS, Lieb. Ann., Bd. LIX, p. 54 (1846). — 3) KÖBIG, Lieb. Ann., Bd. CXCV, p. 101; F. BEILSTEIN u. E. WIEGAND, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 2261; Bd. XVIII, p. 481 (1885). — 4) G. E. HURD, Amer. journ. pharm., Vol. LVII, p. 376 (1885); F. L. SLOCUM, ibid., p. 381. — 5) R. MÜLLER, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 2476 (1881); L. NAUDIN, Bull. soc. chim., Vol. XXXVII, p. 107 (1882). — 6) G. CIAMICIAN u. P. SILBER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 1811 (1896); F. GIORDANI, Gazz. chim. ital., Vol. XXVI (II), p. 315 (1896). — 7) H. THOMS, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 574. — 8) H. v. SODEN u. W. ROJAHN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 2809 (1901); BURGESS, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 419, 1226. — 9) H. WALBAUM u. K. STEPHAN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2302 (1900) u. 2304. — 10) SCHIMMEL & Co., Geschäftsbericht, April 1904. Nachweis von Aldehyden und Ketonen in ätherischen Ölen: H. C. BURGESS, Chem. Centr., 1904, Bd. I, p. 1457.

phatischen Ketonen kennt man am längsten Methylnonylketon als Hauptbestandteil des Öls von Ruta graveolens [HARBORDT, GORUP BESANEZ, CARETTE, MANNICH, POWER und andere [1]], daneben findet sich aber auch Methylheptylketon [THOMS, POWER, v. SODEN und HENLE [2]], letzterer auch im Gewürznelkenöl. WATTS [3]) fand Methylnonylketon ferner in den Blättern von Citrus Limetta. Nach SCHIMMEL [4]) soll auch der Riechstoff des Nelkenöls ein aliphatisches Keton sein, und zwar n-Amylmethylketon

$$CO\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown (CH_2)_4 \end{matrix}$$

Im Anschlusse an die aliphatischen Verbindungen sei das Furfurol

$$\begin{matrix} CH = C \cdot COH \\ | \quad\quad \rangle O \\ CH = CH \end{matrix}$$

erwähnt, welches von SCHIMMEL [5]) als Bestandteil des Nelkenöls und des Petitgrainöls beobachtet wurde. Vielleicht ist diese Substanz die Ursache des Nachdunkelns mancher ätherischer Öle.

§ 4.

Benzolderivate.

Kohlenwasserstoffe. Unter diesen ist besonders bemerkenswert das Cymol, eine in mehreren Labiaten: Thymus officinalis, Serpyllum, Satureja officinalis, Origanum, Monarda punctata L., in den Früchten von Umbelliferen: Cuminum Cyminum, Ptychotis Ajowan, Cicuta virosa, auch in Eucalyptus globulus und Myristica officinalis beobachtete Substanz der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$ [6]). Cymol muß, wie durch WIDMANNS [7]) Synthese aus p-Brom-Isopropylbenzol gezeigt wurde, das p-Methyl-Isopropylbenzol

$$CH_3\langle\quad\rangle CH\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$$

sein; es ist der einzige nativ vorkommende gesättigte Benzolkohlenwasserstoff und wegen seiner Beziehungen zur Terpenklasse besonders wichtig. KEKULÉ [8]) wies 1869 zuerst nach, daß Terpene bei der Einwirkung von Phosphorsulfid Cymol liefern. Die Identifizierung von Cymol geschieht nach WOLPIAN [9]) durch Überführung in α-sulfocymolsaures Baryum unter Darstellung des α-Sulfamides.

1) HARBORDT, Lieb. Ann., Bd. CXXIII, p. 293 (1862); GIESECKE, Zeitschr. Chem., Bd. XIII, p. 428 (1870); GORUP BESANEZ u. GRIMM, Lieb. Ann., Bd. CLVII, p. 275 (1871); CARETTE, Compt. rend., Tome CXXXI, p. 1225 (1900); Tome CXXXIV, p. 477 (1902); C. MANNICH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 2144 (1902); J. HOUBEN, ibid., p. 3587; POWER u. LEES, l. c. — 2) H. THOMS, Ber. pharm. Ges., Bd. XI, p. 3 (1901); POWER u. LEES, l. c.; H. v. SODEN u. K. HENLE, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 1006; 1902, Bd. I, p. 256. — 3) F. WATTS, Chem. News, Vol. LIII, p. 107; Journ. chem. soc., 1886, Vol. I, p. 316. — 4) SCHIMMEL, Bericht, April 1897. — 5) SCHIMMEL, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 978; 1902, Bd. II, p. 1208. — 6) Lit.: KOLBE, Lieb. Ann., Bd. CCX, p. 2; K. KRAUT, ibid., Bd. CXCII, p. 222 (1878); E. CZUMPELIK, Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 481 (1870); H. MÜLLER, ibid., Bd. II, p. 130 (1869); GILDEMEISTER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIII, p. 174 (1895); SCHUMAN u. KREMERS, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 42. — 7) O. WIDMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 439 (1891). — 8) A. KEKULÉ, Ber. chem. Ges., Bd. II, p. 121 (1869). — 9) L. J. WOLPIAN, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 920.

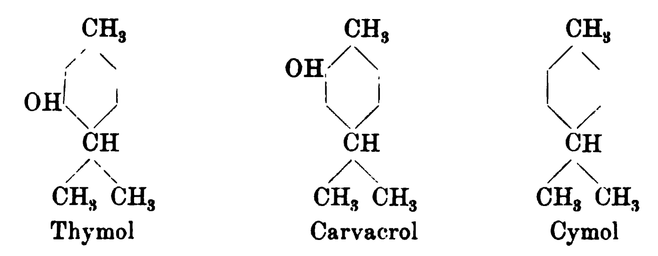
Styrol oder Vinylbenzol, C_8H_8, ist bekannt aus dem Wundsekrete der Liquidambarrinde (Styraxbalsam des Handels): BONASTRE, SIMON[1]), worin es frei und als Zimtsäureester vorkommt [TSCHIRCH[2])]. Styrol ist

$$CH_2 = CH\langle\bigcirc\rangle.$$

Ob sein Vorkommen in der Sumatrabenzoë [THEEGARTEN[3])] nativ ist, ist zweifelhaft. An das Styrol knüpfen sich die berühmten Untersuchungen VAN T' HOFFS[4]) über die Abhängigkeit der optischen Aktivität von der Konstitution.

Naphtalin konnten v. SODEN und ROJAHN[5]) in einem Nelkenstielöl und in Storaxrindenöl nachweisen.

Phenole: Von den gesättigten Phenolen sind zwei isomere Methyl-Isopropylphenole als pflanzliche Stoffwechselprodukte anzuführen, das Thymol und Carvacrol, die vorzüglich bei Labiaten und Umbelliferen beobachtet werden. Sehr reich an Thymol ist Origanum floribundum var. cinereum [BATTANDIER[6])], ferner Monarda punctata L. [SCHUMANN und KREMERS[7])], ferner Thymus [DOVERI, LALLEMAND[8])], von Umbelliferen: Ptychotis Ajowan [STENHOUSE, MÜLLER[9])]. Das isomere Carvacrol fand man bei Origanum, Satureja, Thymus Serpyllum Monarda citriodora[10]) und in Carum Carvi[11]). Die Konstitution beider Phenole ist:



Aus dem Ylang-Ylangöl gab DARZENS[12]) Parakresolmethyläther sowie Acetylparakresol an.

Die übrigen in Pflanzensekreten vorkommenden Phenole enthalten eine ungesättigte Seitenkette, häufig von 3 Gliedern, deren Konstitution im Vereine mit dem häufigen Vorkommen der Parastellung an den Aufbau des Tyrosins erinnert. p-Allylphenol oder Chavicol:

$$OH\langle\bigcirc\rangle CH_2-CH=CH_2$$

gab EIJKMAN[13]) für frische Blätter von Piper Betle Miqu. an. BERTRAM

1) BONASTRE, Journ. pharm., Bd. XIII, p. 149 (1827); Bd. XVII, p. 338 (1831); J. E. SIMON, Lieb. Ann., Bd. XXXI, p. 265 (1839). — 2) TSCHIRCH, Harze, p. 204. — 3) A. THEEGARTEN, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 727 (1874). — 4) J. H. VAN T' HOFF, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 5 (1876). — 5) H. v. SODEN u. W. ROJAHN, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1117. — 6) BATTANDIER, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 234. — 7) S. Anm. 6, p. 640. — 8) L. DOVERI, Ann. chim. phys. (3), Tome XX, p. 174 (1847); A. LALLEMAND, Lieb. Ann., Bd. CI, p. 119 (1857); LEMBERGER, Proc. Amer. Pharm. Assoc., 1882, p. 571. — 9) J. STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. XCVIII, p. 307 (1856); H. MÜLLER, Ber. chem. Ges., Bd. II, p. 130 (1869). — 10) J. W. BRANDEL, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 774. — 11) Lit.: E. JAHNS, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 816 (1882); GILDEMEISTER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIII, p. 174 (1895). — 12) DARZENS, Bull. soc. chim. (3), Tome XXXVII, p. 83 (1902). — 13) J. F. EIJKMAN, Ann. jard. Buitenzorg., Tome VII, p. 224 (1888); Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 2736 (1889).

und GILDEMEISTER[1]) isolierten aus trockenen Blättern derselben Pflanze Methylchavicol oder (4)-Methoxy-3-Oxy-Allylbenzol:

$$OCH_3 \langle \ \rangle CH_2-CH=CH_2, \quad OH$$

ein Isomeres zum Eugenol. Methylchavicol ist ferner angegeben von den Blättern der Persea gratissima und aus dem Basilicumöl von Reunion [SCHIMMEL[2])]. BERTRAM und WALBAUM[3]) halten auch das Esdragol aus Artemisia Dracunculus für identisch mit Methylchavicol, während GRIMAUX[4]) dieses Phenol für ein Isoanethol der Form

$$C_6H_4 \langle {OCH_3 \atop CH_2-CH=CH_2}$$

erklärte. Esdragol wird sodann für Chaerophyllum sativum angegeben [CHARABOT[5])]. Dem Phenol aus „Matikoblättern" des Handels (die nicht immer Piperblätter sein dürften) gaben FROMM und VAN EMSTER[6]) die Konstitution:

$$CH_3O\ CH_3O \quad H\langle\ \rangle CH_2-CH=CH\cdot CH_2\cdot CH_3 \quad O\ O \quad CH_2$$

oder unter Änderung der Seitenkette

$$\rangle CH_2\cdot CH=C\langle {CH_3 \atop CH_3}$$

(Matikoäther). Das in verschiedenen Sekreten verbreitete Anethol ist p-Propenyl-Methoxyphenol

$$OCH_3 \langle\ \rangle -CH=CH-CH_3.$$

Es ist nachgewiesen in Illicium, in einer Reihe von Umbelliferen (Pimpinella Anisum, Foeniculum, Anethum), in Artemisia Dracunculus, und wohl auch sonst noch vorkommend[7]). Eugenol, früher Nelkensäure genannt, 1827 durch BONASTRE[8]) zuerst aus Gewürznelken isoliert, ist der phenolartige Hauptbestandteil der Sekrete vieler Pflanzen aus den Formenkreisen der Ranales und Myrtaceen; von Eugenolvorkommen bei Lauraceen sei er-

1) J. BERTRAM u. E. GILDEMEISTER, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXIX, p. 349 (1889). — 2) SCHIMMEL, Bericht 1894; 1897, p. 7; Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 906. — 3) BERTRAM u. WALBAUM, Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, p. 176 (1897). Synthese von Esdragol: TIFFENEAU, Compt. rend., Tome CXXXIX, p. 481. (1904). — 4) E. GRIMAUX, Compt. rend., Tome CXVII, p. 1089 (1893); K. HELL u. GAAB, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 344 (1896). Über Esdragol auch LAURENT, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVII, p. 232 (1842). — 5) E. CHARABOT u. L. PILLET, Bull. soc. chim. (3), Tome XXI, p. 368 (1899). — 6) E. FROMM u. K. VAN EMSTER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 4347 (1902). — 7) Lit.: A. CAHOURS, Compt. rend., Tome XII, p. 1213 (1841); Ann. chim. phys. (3), Tome II, p. 274 (1841); PERKIN, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 2051; OSWALD, Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 84 (1891); GRIMAUX, Bull. soc. chim. (3), Tome XV, p. 778 (1896); BOUCHARDAT u. TARDY, Compt. rend., Tome CXXII, p. 198, 624 (1896); C. HELL, Journ. prakt. Chem., Bd. LI, p. 422; Bd. LII, p. 193 (1895). — 8) BONASTRE, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXV, p. 274 (1827). Ferner DUMAS, ibid., Tome LIII, p. 164 (1833); LIEBIG, Pogg. Ann., Bd. XXXI, p. 526 (1834).

wähnt: Cinnamomum zeylanicum [Blätter[1]], Cinn. Culiwavan [Rinde: 4 Proz., SCHIMMEL[2]], Laurus nobilis (Früchte), Sassafrasrinde [POWER und KLEBER[3]]. Magnoliaceen: Früchte von Illicium religiosum [EIJKMAN[4]]; ferner Winteranaceae: Winterana Canella L. [Rinde[5]]; Myrtaceen: Eugenia, Pimenta; sodann in der Labiate Ocimum Basilicum [nach SCHIMMEL[6]]; etwas Eugenol wurde auch im Rosenöl gefunden[7]; aus den Blüten von Dianthus caryophyllus ist das daselbst offenbar vorkommende Eugenol meines Wissens noch nicht isoliert worden. Eugenol ist (3)-Methoxylparaallylphenol:

$$OH\langle\bigcirc\rangle-CH_2-CH=CH_2.$$
$$OCH_3$$

Die Konstitution seiner Seitenkette folgt aus den Untersuchungen von ERLENMEYER[8]. Eugenol zeigt in reinem Zustande nicht den starken Nelkengeruch der betreffenden Sekrete. Es gibt eine violett blaue Reaktion mit Eisenchlorid und eine der Hadromalreaktion sehr ähnliche Farbenreaktion mit Phloroglucin-HCl. Es ist ein Reduktionsprodukt von Coniferylalkohol, von Vanillin, vielleicht auch von Hadromal[9]. Zur Unterscheidung der Phenole der Allyl- und Propenylreihe (Allyl: $-CH_2 \cdot CH = CH_2$; Propenyl: $-CH=CH-CH_3$) gab CHAPMAN[10] folgende Erkennungsprobe an: 1 ccm Substanz, 5 ccm Essigsäureanhydrid, 1 Tropfen konz. H_2SO_4 und etwas geschmolzenes Chlorzink geben bei Allylderivaten eine braune oder purpurrote Färbung, bei Propenylderivaten eine rosarote, dann hellbraune Farbe. Hadromal ergab nur eine hellbraune Reaktion. Über quantitative Eugenolbestimmung sind die Angaben von UMNEY, THOMS, VERLEY und BÖLSING[11] zu vergleichen. Methyleugenol ist anscheinend kein seltener Begleiter des Eugenol; es hat ebenfalls Nelkengeruch. Beobachtet wurde es bei Andropogon [Citronellöl: SCHIMMEL[12]], in Maticoölsorten, in Asarum europaeum und canadense [PETERSEN, MITTMANN[13]] im Parakotoöl, in Pimenta (Myrcia) acris, in Cinnamomumarten. Methyleugenol hat die Konstitution:

$$OCH_3\langle\bigcirc\rangle-CH_2-CH=CH_2$$
$$OCH_3$$

Im Nelkenöl wurde auch Aceteugenol gefunden. Safrol oder Shikimol ist der dem Methyleugenol entsprechende Methylenäther:

$$O\langle\bigcirc\rangle-CH_2 \cdot CH:CH_2$$
$$CH_2-O$$

1) STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. XCV, p. 103 (1855). — 2) SCHIMMEL, Bericht 1897. — 3) F. B. POWER u. CL. KLEBER, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 42; POMERANZ, Monatsh. Chem., Bd. XI, p. 101 (1889). — 4) EIJKMAN, Rec. trav. chim., Tome IV, p. 32 (1885). — 5) WÖHLER, Journ. prakt. Chem., Bd. XXX, p. 252 (1843). — 6) SCHIMMEL, Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 906. — 7) H. VON SODEN u. W. TREFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1094 (1904). — 8) A. ERLENMEYER, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 628 (1877). Vgl. auch J. BOUGAULT, Compt. rend., Tome CXXX, p. 1766 (1900); Ann. chim. phys. (7), Tome XXV, p. 483 (1902). — 9) Vgl. CZAPEK, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVII, p. 141 (1899). — 10) A. C. CHAPMAN, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 205. — 11) UMNEY, Pharm. journ. Tr., Vol. XXV (III), p. 950 (1895); THOMS, Ber. pharm. Ges., Bd. I, p. 283 (1891); A. VERLEY u. FR. BÖLSING, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 3359 (1901); THOMS, Verhandl. Naturforsch.-Vers. Kassel, 1903, Bd. II (1), p. 115. — 12) SCHIMMEL, Chem. Centr., 1898, Bd. II, p. 985. — 13) A. PETERSEN, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 1057 (1888); O. MITTMANN, Chem. Centr., 1889, Bd. II, p. 289; Arch. Pharm., Bd. CCXXVII, p. 529 (1889). Zur Chemie des Methyleugenols: KÖNYÖKI, Diss. Tübingen, 1880; CH. MOUREU, Compt. rend., Tome CXXI, p. 721 (1895).

Man kennt dieses Phenol als Bestandteil der Sekrete einer Anzahl von Lauraceen, Magnoliaceen und Monimiaceen: Lauraceae: Sassafras, Camphora, Cinnamomum, Nectandra, Mespilodaphne, Beilschmiedia; Magnoliaceae: Illicium religiosum; Monimiaceae: Doryphora, Atherosperma [FLÜCKIGER [1])]. Endlich auch in Asarum arifolium Mich. [E. MILLER [2])]. Nach KLEBER [3]) besteht das aus der Sassafraswurzelrinde destillierte ätherische Öl zu 80 Proz. aus Safrol. Safrol, eine Flüssigkeit von eigentümlich aromatischem Geruche, gibt dieselbe Färbung mit Phloroglucin-HCl wie Hadromal. Die Konstitution der Substanz wurde durch EIJKMAN und POLECK [4]) aufgeklärt. Bei der Oxydation von Safrol erhält man Piperonal. Asaron, ein bereits sehr lange bekannter Bestandteil des Sekretes von Asarum europaeum (nicht canadense), ist nach den Untersuchungen von RIZZA und BUTLEROW, WILL und GATTERMANN [5]) ein Trimethoxyl-propenylbenzol folgender Konstitution:

$$\mathrm{OCH_3}\langle\text{(Benzolring mit } \mathrm{OCH_3}, \mathrm{OCH_3})\rangle\mathrm{-CH=CH-CH_3} \qquad [C_{12}H_{16}O_3.]$$

Die Substanz findet sich angeblich auch bei Acorus calamus und in den Blättern von Piper angustifolium [THOMS und BECKSTROEM [6])]. Myristicin, ein schon von MULDER angegebener, durch SEMMLER [7]) wiederentdeckter Bestandteil des Muskatnußöls, ist nach den Untersuchungen von THOMS [8]) aufzufassen als (3,4)-Methylen-(5)-Methoxyl-Allylbenzol:

$$\mathrm{OCH_3},\ \mathrm{CH_2}\langle\mathrm{O,O}\rangle\text{-Benzolring}\mathrm{-CH_2-CH=CH_2} \text{ oder } C_{11}H_{12}O_3.$$

THOMS [9]) entdeckte das Myristicin auch im französischen Petersilienöl.

Das Myristicaöl enthält 22 Proz. Myristicin.

Das Apiol, ein nur von Petroselinum sativum und ostindischem Dillöl bekannter phenolartiger Sekretbestandteil, durch VONGERICHTEN [10]) zuerst rein dargestellt, wurde durch die Arbeiten von CIAMICIAN und SILBER, sowie THOMS [9]) in seiner Konstitution aufgeklärt. Die Substanz ist ein (3,4)-Methylen-(2,5)-Dimethoxy-Allylbenzol:

$$\mathrm{OCH_3},\ \mathrm{CH_2}\langle\mathrm{O,O}\rangle,\ \mathrm{OCH_3}\text{-Benzolring}\mathrm{-CH_2-CH=CH_2}$$

1) FLÜCKIGER, Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 249. — 2) E. R. MILLER, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 371 (1902). — 3) C. KLEBER, Amer. journ. pharm., 1899, p. 27. — 4) EIJKMAN, Rec. trav. chim., 1885; POLECK, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 1940; Bd. XIX, p. 1094 (1886). Auch BRÜHL, ibid., Bd. XXI, p. 474 (1888); MOUREU, Compt. rend., Tome CXXII, p. 792 (1896). — 5) RIZZA u. BUTLEROW. Ber. chem. Ges., Bd. XX, p. 222 (1887); W. WILL, ibid., Bd. XXI, p. 614 (1888); L. GATTERMANN u. F. EGGERS, ibid., Bd. XXXII, p. 289 (1899). Auch EIJKMAN, ibid., Bd. XXII, p. 3172 (1889). — 6) H. THOMS u. R. BECKSTROEM, ibid., Bd. XXXIV, p. 1021 (1901); Bd. XXXV, p. 3187 (1902). — 7) F. W. SEMMLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 3818 (1891); Bd. XXIII, p. 1803; FLÜCKIGER, Buchners Rep. Pharm., Bd. XXIV, p. 213 (1875). — 8) H. THOMS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 3446 (1903); Verhandl. Naturforsch. Vers. Kassel, 1903, Bd. II (1), p. 50; E. RIMINI, Gaz. chim. ital., Vol. XXXIV (II), p. 281 (1904). — 9) G. CIAMICIAN u. P. SILBER, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 1621 (1888); Bd. XXIII, p. 2283 (1890); Bd. XXIX, p. 1799 (1896); H. THOMS, ibid., Bd. XXXVI, p. 1714, 3451 (1903); Arch. Pharm., Bd. CCXLII, p. 328 (1904). — 10) VONGERICHTEN, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 1477 (1876); Bd. XXXIII, p. 2905 (1900). Auch GINSBERG, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 1192 (1888).

Das Dill-Apiol ist nach THOMS [1]) verschieden und ist (3,4)-Methylen-(5,6)-Dimethoxy-Allylbenzol. Eine verdünnte alkoholische Apiollösung, mit Chlorwasser und etwas NH_3 versetzt, nimmt vorübergehend eine ziegelrote Färbung an: JORISSEN [2]). VONGERICHTEN hat auf die chemischen Beziehungen zwischen Apiol und dem gleichzeitig damit vorkommenden Apiin, einem Glykoside (p. 519) hingewiesen:

$$\text{Apiin: } C_{12}H_{21}O_{10}\cdot O\cdot C_6H_2(OH)\langle\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}\rangle C_2H{-}C_6H_4{-}OH$$

$$\text{Apiol: } (O_2CH_2){-}C_6H{-}(OCH_3)_2{-}C_3H_5$$

Von Chinonen wurde durch BRANDEL und KREMERS [3]) aus Monarda fistulosa Thymochinon $C_{10}H_{12}O_2$ bekannt gemacht. Thymochinondimethylester soll nach SIGEL [3]) bei Arnica montana vorkommen. Das Thymochinon soll wahrscheinlieh aus Thymohydrochinon durch Oxydation gebildet werden; letzteres ist ein Oxydationsprodukt des Carvacrol. Thymohydrochinon wurde auch von Foeniculum angegeben [TARDY [4])].

Alkohole. Von den Alkoholen der gesättigten Reihe kennt man zunächst Benzylalkohol

$$C_6H_5{-}CH_2OH$$

als nicht selten vorkommenden Sekretbestandteil; zu 65 Proz. als Acetat und frei zu 6 Proz. im ätherischen Jasminblütenöl [A. HESSE [5])], im Canangaöl [SODEN und ROJAHN [6])]; als Cinnamylester ist er ein Hauptbestandteil des Perubalsams, welcher nach KACHLER [7]) zu 20 Proz. aus Benzylalkohol und 46 Proz. aus Zimtsäure besteht; im Tolubalsam fand BUSSE [8]) Zimtsäurebenzylester. Phenyläthylalkohol, das nächst höhere Glied der Reihe:

$$C_6H_5{-}CH_2\cdot CH_2OH$$

wurde im Sekrete der Rosenblütenblätter gefunden [SODEN und ROJAHN, WALBAUM [9])]. Durch Extraktion trockener Rosenblätter mit Wasser soll man mehr als 30 Proz. dieses Alkohols erhalten. VERLEY [10]) hatte angegeben, daß der Riechstoff der Jasminblüten mit dem Methylenacetat des Phenylglykols:

$$\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH & {-}{-}{-} & CH_2\\ | & & |\\ O & {-}CH_2{-} & O\end{matrix}$$

(„Jasmal") identisch sei, doch konnten HESSE und MÜLLER [11]) diese Substanz in Jasminblüten nicht wieder auffinden. Auch HESSEs [12]) „Jasmon" $C_{11}H_{16}O$ (Keton) bedarf noch näherer Untersuchung. Phenyl-n-propyl-

1) THOMS, Arch. Pharm., Bd. CCXLII, p. 344 (1904). — 2) A. JORISSEN, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 135. — 3) Cit. bei BRANDEL u. KREMERS, Just bot. Jahresb., 1901, Bd. II, p. 16. — 4) E. TARDY, Bull. soc. chim. (3), Tome XXVII, p. 994 (1902); E. GRIMAL, Compt. r., Tome CXXXIX, p. 927 (1904), fand im ätherischen Öl des Holzes von Callitris quadrivalvis Carvacrol, Thymohydrochinon und Thymochinon. — 5) A. HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 2611 (1899). — 6) SODEN u. ROJAHN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 2809 (1901). — 7) J. KACHLER, ibid., Bd. II, p. 512 (1869). — 8) E. BUSSE, ibid., Bd. IX, p. 830 (1876). — 9) H. VON SODEN u. W. ROJAHN, ibid., Bd. XXXIII, p. 1720, 3063 (1900); H. WALBAUM, ibid., 1903, p. 2299. — 10) A. VERLEY, Compt. rend., Tome CXXVIII, p. 314 (1899); Bull. soc. chim. (3), Tome XXI, p. 226 (1899). — 11) A. HESSE u. F. MÜLLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 565 (1899). — 12) A. HESSE, ibid., p. 2611.

alkohol wurde im weißen Perubalsam aufgefunden[1]. Von ungesättigten Alkoholen der Benzolreihe kennt man den Cinnamylalkohol oder Styron als Zimtsäureester im Wundsekrete der Liquidambarrinde; bisweilen enthält hiervon auch Perubalsam eine kleine Menge. Styron ist:

$$C_6H_5—CH=CH—CH_2OH.$$

Cinnamylstyron oder Styracin wurde in seiner chemischen Natur durch STRECKER[2]) erkannt. Der (3,4)-Methylenester des Styrons ist das in den Früchten von Piper Cubeba vorkommende Cubebin, schon durch CASSOLA und CAPITAINE und SOUBEIRAN 1836 beschrieben[3]); seine Konstitution ist nach POMERANZ[4]):

$$CH_2<\!\!\!\!{}^{O}_{O}\!\!>C_6H_3—CH=CH—CH_2OH.$$

Die Cubeben enthalten hiervon $2^1/_2$ Proz. Über das gleichzeitig vorkommende Pseudocubebin $C_{20}H_{20}O_6$ [PEINEMANN[5])] ist chemisch nichts Näheres bekannt.

Aromatische Aldehyde. Benzaldehyd ist beobachtet in den Blüten von Robinia pseudacacia [WALBAUM[6])]. Salicylaldehyd oder o-Oxybenzaldehyd ist im ätherischen Öl von Spiraea Ulmaria vorhanden, wie schon lange bekannt [„Ulmarsäure", PAGENSTECHER 1835[7])], und zwar ist das Öl nach DUYK[8]) fast reiner Salicylaldehyd. Auch andere Spiraeaarten enthalten diesen Aldehyd, angeblich soll er sich auch in den Blüten von Crepis foetida finden. Sein p-Methoxyderivat, der Anisaldehyd:

$$OCH_3—C_6H_4—COH$$

wurde durch BOUCHARDAT und TARDY[9]) im russischen Anisöl beobachtet; er ist wohl als Oxydationsprodukt des gleichzeitig vorkommenden Anethol aufzufassen. Paraoxybenzaldehyd wurde von BAMBERGER[10]) für das gelbe und rote Xanthorrhoeaharz (X. hastilis und australis) angegeben. Cuminol, im Sekret der Früchte von Cuminum Cyminum, ist Paraisopropylbenzaldehyd:

$$\frac{CH_3}{CH_3}>CH—C_6H_4—COH$$

[GERHARDT und CAHOURS[11])]. TRAPP[12]) fand Cuminol auch in den Früchten von Cicuta virosa. Genetisch hängt dieser Aldehyd mit Cymol zusammen,

1) H. THOMS u. A. BILTZ, Zeitschr. österr. Apothek.-Ver., Bd. XLII, p. 943 (1904). — 2) STRECKER, GÖSSMANN, Lieb. Ann., Bd. XCIX, p. 376. — 3) CASSOLA, Berzelius' Jahresber., Bd. XV, p. 342 (1836); CAPITAINE u. SOUBEIRAN, Journ. prakt. Chem., Bd. XVII, p. 480 (1839). — 4) C. POMERANZ, Monatshefte Chem., Bd. VIII, p. 323 (1888). Auch E. SCHMIDT, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 188 (1877); H. WEIDEL, Wien. Akad. Sitz-Ber., Bd. LXXIV (II) (1877). — 5) K. PEINEMANN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 204 (1896). Dihydrocuminalkohol in dem von Andropogonarten stammenden „Gingergrassoil": H. WALBAUM u. O. HÜTHIG, Chem. Ztg., Bd. XXVIII, p. 1143 (1904). — 6) H. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., Bd. LXVIII, p. 424 (1903). — 7) PAGENSTECHER, Repert. Pharm., Bd. XLIX, p. 337; Bd. LI, p. 364. — 8) DUYK, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 795. — 9) G. BOUCHARDAT u. TARDY, Compt. rend., Tome CXXII, p. 198, 624 (1896). — 10) M. BAMBERGER, Monatshefte Chem., Bd. XIV, p. 333 (1893); TSCHIRCH, Harze, p. 184. — 11) CH. GERHARD u. A. CAHOURS, Ann. chim. phys. (3), Tome I, p. 60 (1841). — 12) TRAPP Lieb. Ann., Bd. CVIII, p. 386.

in welches er mit Zinkstaub reduziert übergeht. Zimtaldehyd oder Phenylakrolein:

$$C_6H_5-CH=CH-COH$$

zuerst studiert durch Dumas und Péligot[1]), ist der Hauptbestandteil des Sekretes der Zimtrinde. Nach Duyk[2]) enthält Zimtrindenöl 60 Proz. Zimtaldehyd, 6—8 Proz. Eugenol und etwas Safrol; das Sekret der Blätter und der Wurzelrinde enthält hingegen vorwaltend Eugenol. Im Cassiaöl sind 70—78 Proz. Zimtaldehyd vorhanden. Als Zimtaldehyd führende Cinnamomumarten werden genannt: zeylanicum Nees, Cassia Blum., Loureirii Nees. Zimtaldehyd ist leicht in Zimtsäure oxydierbar. Im Cassiaöl konstatierten Bertram und Kürsten[3]) auch Gegenwart von o-Cumaraldehyd-methylester:

$$C_6H_4(OCH_3)CH=CH-COH$$

den Zimtaldehyd in geringer Menge begleitend. Endlich fanden Thoms und Beckstroem[4]) in Acorus Calamus den Asarylaldehyd:

$$(OCH_3)_3C_6H_2-CH=CH-COH$$

auf, welcher den charakteristischen Kalmusölgeruch bedingen soll.

Ketone: Ein Anisylketon $C_{10}H_{10}O_2$, nicht sichergestellter Konstitution ist von Bouchardat und Tardy[5]) vom russischen Anisöl angegeben worden. Daß der Träger des Veilchenaromas im Rhizom von Iris florentina und in den Blüten von Viola odorata ein aromatisches Keton ist, wurde in den schönen Untersuchungen von Tiemann und Krüger[6]) nachgewiesen. Das Iron $C_{13}H_{20}O$ ist flüssig, und entspricht in seinen Eigenschaften dem Konstitutionsschema:

```
        CH3  CH3
          \ /
           C
          / \
      HC     CH—CH = CH—CO—CH3
      ||     |
      HC     CH·CH3
        \   /
         CH2
```

Tiemann[7]) erwies auch, daß man durch Kondensation von Citral (p. 654) mit Aceton in schwach alkalischer Lösung einen mit Iron isomeren veilchenartig riechenden Stoff, gleichfalls ketonartiger Natur: das Jonon, erhält. Jonon kennt man in einer α- und β-Modifikation. Seine Konstitution ist:

---

1) J. Dumas u. E. Péligot, Ann. chim. phys. (2), Tome LVII, p. 305 (1834); Mulder, Pogg. Ann., Bd. XLI, p. 398 (1837). — 2) Duyk, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 358. Auch E. M. Holmes, Pharm. journ. Tr., 1890, p. 749. — 3) J. Bertram u. R. Kürsten, Journ. prakt. Chem., Bd. LI, p. 316 (1895). — 4) H. Thoms u. R. Beckstroem, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 1021 (1901). — 5) G. Bouchardat u. Tardy, Compt. rend., Tome CXXII, p. 198 (1896). — 6) F. Tiemann u. P. Krüger, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 2675 (1893). Früher Flückiger, Arch. Pharm., Bd. CCVIII, p. 481 (1876). — 7) Tiemann, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 808 (1898); Barbier u. Bouveault, Bull. soc. chim. (3), Tome XV, p. 1002 (1896); Ph. Chuit, Chem. Centr., 1904, Bd. I, p. 280.

```
        CH3  CH3
          \  /
           C
         /   \
     H2C       CH—CH = CH—CO—CH3
      |         |
     H2C       C·CH3
         \   //
          CH
```

Nativ ist Jonon noch nicht beobachtet worden.

Nach KRAEMER[1]) haben folgende Pflanzen Veilchenduft: Aplotaxis Lappa Dec., Carlina gummifera Leers, Acacia homalophylla, Farnesiana, Lophanta und Latronum, Dendrobium heterocarpum, Oncidium inosmum, Geonoma pumila, Tritelia uniflora. Daß allenthalben Iron die Ursache des Aromas ist, dürfte wohl kaum anzunehmen sein. Der Riechstoff der Tuberose ist nach VERLEY[2]) ein dem Iron isomeres Keton $C_{13}H_{20}O$. Tuberon. Doch wurde die Substanz in neuerer Zeit nicht wieder aufgefunden. Von dem Öl aus Umbellularia californica Nutt. (Laurac.) geben POWER und LEES[3]) ein Keton $C_{10}H_{14}O$: Umbellulon an.

Säuren. Benzoësäure ist in Esterform ein häufiger Bestandteil von Sekreten. Man kennt sie vom Benzoëharz, Tolu- und Perubalsam, von Myrrhe, Storax, vom Canangaöl usw. Im Tolubalsam fand BUSSE[4]) Benzylalkohol-Benzoylester. Ob die alte Angabe von BRACONNOT[5]), daß Salvia Sclarea Benzoësäure enthält, richtig ist, wäre noch zu untersuchen. Zimtsäure ist besonders als Ester von Benzyl- oder Cinnamylalkohol, auch Äthylester, ein häufiger Bestandteil von Sekreten. Nach KUHN[6]) ist Zimtsäure in den Blättern von Cinnamomum vorhanden. Zimtsäurebenzylester im Tolubalsam: BUSSE[7]); im Perubalsam: KACHLER[8]); Zimtsäurecinnamylester im Styrax: STRECKER[9]); daselbst kommt nach MILLER[10]) auch der Phenylpropylester der Zimtsäure vor. Zimtsäure bei Myrospermum: STIEREN[11]); in Benzoëharzsorten: KOLBE und LAUTEMANN[12]). Zimtsäure wird im Lichte durch Uransalze zu Benzaldehyd oxydiert [JORISSEN[13])]. Den Äthylester der p-Methoxyzimtsäure:

$$OCH_3\langle\bigcirc\rangle—CH = CH \cdot COOC_2H_5$$

wies VAN ROMBURGH[14]) im Sekrete der Kaempferia Galanga L. nach. Paracumarsäure fand BAMBERGER[15]) und TSCHIRCH[16]) im Xanthorrhoeaharz. Dioxycumarinabkömmlinge finden sich in Citrusölen. Dahin ge-

1) H. KRAEMER, Amer. journ. pharm., 1895, p. 417. — 2) A. VERLEY, Bull. soc. chim. (3), Tome XXI, p. 306 (1899). Über Tuberosenblütenöl auch A. HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 1459 (1903). — 3) FR. B. POWER u. FR. H. LEES, Proc. chem. soc., Vol. XX, p. 88; Journ. chem. soc., Vol. LXXXV p. 629 (1904). — 4) E. BUSSE, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 830 (1876). — 5) BRACONNOT, Ann. de chim., Tome LXV, p. 277 (1808). — 6) N. A. KUHN, Amer. journ. pharm., Vol. XLIX, p. 12 (1877). — 7) E. BUSSE, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 830 (1876). — 8) J. KACHLER, ibid., Bd. II, p. 512 (1869). Das „Cinnamein" von FRÉMY ist ein Gemisch wechselnder Mengen von Benzoësäurebenzylester und Zimtsäurebenzylester. Vgl. A. TSCHIRCH, Schweiz. Woch. Pharm., 1899, No. 43. — 9) A. STRECKER, Lieb. Ann., Bd. LXX, p. 11 (1849); Bd. LXXIV, p. 112 (1850); GÖSSMANN, ibid., Bd. XCIX, p. 376 (1856). — 10) W. v. MILLER, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 275 (1876); Lieb. Ann., Bd. CLXXXVIII, p. 184; Bd. CLXXXIX, p. 338 (1877). — 11) H. STIEREN, Just bot. Jahresber., 1885, Bd. I, p. 64. — 12) KOLBE u. LAUTEMANN, Lieb. Ann., Bd. CXXV, p. 113; Bd. CXXIX, p. 136. — 13) A. JORISSEN, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 136. — 14) P. VAN ROMBURGH, Bot. Centr., Bd. XC, p. 139 (1902). — 15) M. BAMBERGER, Monatshefte Chem., Bd. XIV, p. 333 (1893). — 16) TSCHIRCH, Harze, p. 184.

hört das von E. SCHMIDT[1]) studierte Citropten, ferner auch das Bergapten $C_{12}H_8O_4$, welchem POMERANZ[2]) als Konstitution das Schema:

```
                COCH3
                 /\
CH  ·  C/    \C·CH = CH
 |       |      |           |
CH·O·C\    /C·O ——— CO
                 \/
                 CH
```

zuschreibt. SODEN und ROJAHN[3]) fanden als Begleitstoff das cumarinartige Bergaptin. Phenylpropionsäure

$$C_6H_5-CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$$

findet sich im Liquidambarsekrete, nach SCHIMMEL[4]) als Essigsäureverbindung auch im Cassiaöl. Chemische Angaben über Phenylpropionsäure und Phenylessigsäure sind bei SALKOWSKI[5]) einzusehen. Anthranilsäure oder o-Aminobenzoësäure wurde in Form ihres Methyläthers:

$$C_6H_4(NH_2)-COO\cdot CH_3$$

zuerst im ätherischen Öle aus Citrusblüten nachgewiesen [WALBAUM, ERDMANN[6])]; Anthranilsäuremethylester ist auch im käuflichen Jasminblütenöl vorhanden; HESSE[7]) behauptete, daß frische Jasminblüten die Substanz nicht enthielten, sondern daß sich der Anthranilsäureester erst während der „Enfleurage" der Blüten bilde. GULLI[8]) wies Anthranilsäuremethylat auch im Öl der Bergamotteblätter nach. Zur Erkennung und zum Nachweise des Anthranilsäureesters empfiehlt ERDMANN[9]) die Lösung des diazotierten Esters mit β-Naphthol zu titrieren; der entstehende Farbstoff fällt als unlöslicher Niederschlag aus. Der Methylester der Methylanthranilsäure:

$$C_6H_4(NH\cdot CH_3)-COO\cdot CH_3$$

findet sich nach WALBAUM und CHARABOT[10]) in Früchten und Blättern von Citrus madurensis (Mandarine). Myristicinsäure und Apiolsäure werden durch BIGNAMI und TESTONI[11]) für Petroselinumöl angegeben. Im Nachlaufe und im Destillationsrückstande des Apium graveolens-Öles fanden CIAMICIAN und SILBER[12]) eine laktonartige Substanz,

---

1) E. SCHMIDT, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 809. — 2) C. POMERANZ, Monatshefte Chem., Bd. XII, p. 379 (1891). — 3) H. v. SODEN u. W. ROJAHN, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 930. — 4) SCHIMMEL, Chem.-Ztg., Bd. XIII, p. 1357 (1889). — 5) E. SALKOWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. X, p. 150 (1886). — 6) H. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., Bd. LIX, p. 350 (1899); E. u. H. ERDMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 1213 (1899); SCHIMMEL, Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 906; Bd. II, p. 969. — 7) A. HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 2611 (1899); Bd. XXXIII, p. 1585; Bd. XXXIV, p. 291; Bd. XXXVII, p. 1457 (1904); Chem. Centr., 1899, Bd. II, p. 994; 1902, Bd. I, p. 313. — 8) GULLI, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1207. — 9) E. ERDMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 24 (1902); A. HESSE u. ZEITSCHEL, ibid., p. 2355; Bd. XXXIV, p. 296 (1901). — 10) H. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., Bd. LXII, p. 135 (1900); E. CHARABOT, Compt. rend., Tome CXXXV, p. 580 (1902). — 11) C. BIGNAMI u. G. TESTONI, Gazz. chim. ital., Vol. XXX (I), p. 240 (1900). — 12) CIAMICIAN u. SILBER, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 492, 1419, 1427 (1897).

das sellerieartig riechende ölartige Sedanolid $C_{12}H_{18}O_2$. Dieses liefert bei Verseifung Sedanolsäure $C_{12}H_{20}O_3$ und Sedanonsäure $C_{12}H_{18}O_3$. Die Sedanolsäure ist die zum Sedanolid gehörige Oxysäure, und die Sedanonsäure stellt eine ungesättigte Ketonsäure vor:

```
      Sedanonsäure                       Sedanolsäure
       CH2                                CH2
  H2C/   \CH·CO·C4H9                 H2C/   \C·CHOH·C4H9
  H2C\   //C·COOH                    H2C\   /CH·COOH
       CH                                 CH2

                         Sedanolid
                          CH2
                     H2C/   \C · CH · C4H9
                     H2C\   /CO - O
                          CH2
```

§ 5

Terpengruppe: Aliphatische Terpene.

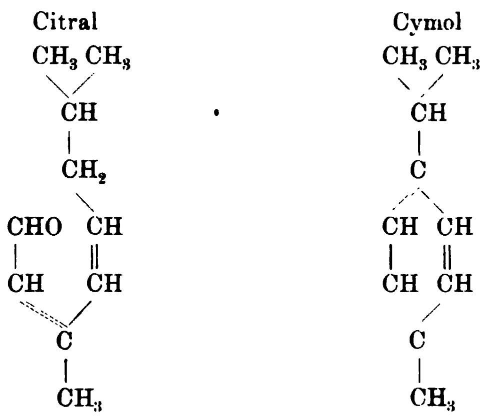
Als „aliphatische Terpene" faßt man heute nach SEMMLERs Vorgange eine Reihe merkwürdiger und in Sekreten ganz allgemein verbreiteter Substanzen zusammen, welche die den echten cyklischen Terpenen eigene Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ oder $C_{10}H_{18}O$ besitzen, auch sehr leicht in echte Cykloterpene übergehen, aber eine offene Kohlenstoffkette haben. Man kennt unter ihnen Kohlenwasserstoffe, wie das Myrcen, Alkohole, wie Nerol, Linalool etc., Aldehyde z. B. Citral und Ketone (Methylheptenon).

Die ersten Stoffe aus dieser Gruppe lernte man aus den Sekreten einer Andropogonart („Grasöle"), aus dem Rosenöl, Corianderöl und noch einigen ätherischen Ölen kennen. Aus dem Öl von Andropogon Schoenanthus hatten schon OPPENHEIM und PFAFF [1]) durch Reduktion Cymol gewonnen; sonst war aber bis auf die neueste Zeit von diesen ätherischen Ölen keine sichere chemische Kenntnis gewonnen worden. Erst in das Jahr 1890 fällt die Entdeckung des aldehydischen Citral [SCHIMMEL [2])] als Träger des Aroma der Zitronen, ferner die Auffindung von DODGE [3]), daß man einen aliphatischen Aldehyd auch aus dem Citronellgrasöl darstellen kann, das Citronellal, endlich die Konstatierung von ungesättigten Fettalkoholen von der Zusammensetzung der Terpenalkohole im Rosenöl durch POLECK und MARKOWNIKOFF [4]). Die größten Verdienste um die Klärung aller dieser Substanzen erwarb sich jedoch SEMMLER [5]), welcher bei seinen Forschungen vom ätherischen Öl aus Andropogon Schoenanthus

---

1) OPPENHEIM u. PFAFF, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 625 (1874). Über Rosenöl früher: GÖBEL, Schweigg. Journ., Bd. LVIII, p. 473 (1830); FLÜCKIGER, Arch. Pharm., Bd. CCXXIII, p. 185 (1885). Ostindisches Grasöl: STENHOUSE, Lieb. Ann., Bd. L, p. 157 (1844); KREMERS, Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 898. Corianderöl: KAWALIER, Lieb. Ann., Bd. LXXXIV, p. 351 (1852). — 2) SCHIMMEL, Bericht 1890, p. 51. — 3) F. D. DODGE, Chem. Centr., 1890, Bd. I, p. 127; 1891, Bd. I, p. 88. — 4) POLECK, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3554 (1890); W. MARKOWNIKOFF, ibid., p. 3191. — 5) F. W. SEMMLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 1098, 2965, 3556 (1890); Bd. XXIV, p. 201, 682 (1891).

(„Indisches Geraniumöl“) ausging. Als Hauptbestandteil dieses Sekrets wurde ein aliphatischer einwertiger Alkohol, das Geraniol, erkannt, $C_{10}H_{18}O$, in welchem zwei Doppelbindungen anzunehmen sind. Durch Oxydation mit Chromsäure ließ sich der zugehörige Aldehyd und die zugehörige Säure gewinnen; der erstere erwies sich identisch mit dem Citral der Citrusfruchtschalen. Geranial oder Citral mit $KHSO_4$ erwärmt lieferte SEMMLER glatt Cymol; letzteres läßt sich deswegen als Anhydrocitral auffassen. Den Übergang in Cymol stellte SEMMLER durch nachfolgendes Schema dar:



Auf diesem Wege gelangte SEMMLER zu der oben erwähnten Auffassung, daß Geraniol, Citral, aber auch die naheverwandten Coriandrol, Linalool, die Rosenölstoffe, das Citronellal am besten als eine neue olefinische Klasse der Terpene mit offener Kohlenstoffkette aufzufassen seien. Diese Theorie hat sich durchaus bestätigt. BERTRAM und WALBAUM[1]) zeigten, daß Geraniol, noch besser Linalool durch Wasserabspaltung Dipenten und Terpinen liefern, STEPHAN[2]) bewies, daß man durch Behandlung mit Ameisensäure die beiden genannten Alkohole in Terpineol überführen kann:

```
 CH3                  CH3                    CH3
 |                    |                      |
 C                    COH                    C
/ \                  / \                    / \
CH2 CH     ——→     CH2 CH(CO·R)   ——→     CH2 CH
|   |              |   |                  |   |
CH2 CH2OH          CH2 CH2OH              CH2 CH2
 \                  \                      \ /
  CH                 CH(COR)               CH
  ||                 |                     |
  C(CH3)2            COH(CH3)2             C(OH)
                                           / \
                                        CH3 CH3
```

Bezüglich einiger dieser schwierig zu unterscheidenden isomeren Substanzen ist allerdings noch keine Einigung erzielt worden. Insbesondere gilt dies für die Alkohole im Rosenöl. ECKART[3]) nahm in diesem einen

1) BERTRAM u. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., Bd. XLV, p. 590. — 2) STEPHAN, ibid., Bd. LX, p. 244 (1899); Bd. LVIII, p. 109 (1898). — 3) U. ECKART, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 4205 (1891); Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 355 (1891).

Alkohol Rhodinol $C_{10}H_{18}O$ an, während BERTRAM und GILDEMEISTER [1]) sich dahin aussprachen, daß Rhodinol mit Geraniol identisch sei. MARKOWNIKOFF und REFORMATZKY [2]) unterschieden außer Rhodinol noch einen Alkohol $C_{10}H_{20}O$, Roseol, im Rosenöl. Fraglich ist auch die Existenz des von HESSE [3]) aus Geraniumölsorten unterschiedenen „Reuniols".

Von Kohlenwasserstoffen aus der aliphatischen Terpenklasse kennt man bisher nur das Myrcen $C_{10}H_{16}$ aus dem Bay-öl von Pimenta acris [POWER und KLEBER [4])], und vielleicht auch in den Blättern von Sassafras, nach CHAPMAN [5]) auch in Humulus Lupulus vorkommend. Vielleicht sind jedoch solche Kohlenwasserstoffe häufiger als zur Zeit angenommen wird. So soll das von ENKLAARS [6]) aus einer Basilicumart isolierte olefinische Terpen Ocimen mit Myrcen nicht identisch sein. Das Myrcen wurde später von SEMMLER, sowie von BARBIER [7]) näher studiert. Bei seiner Oxydation entsteht im Gegensatze zur Annahme von POWER und KLEBER kein Linalool, sondern ein neuer Alkohol, Myrcenol, welcher bisher nativ nicht bekannt ist. Für den Kohlenwasserstoff und den Alkohol wurden folgende Konstitutionsschemata aufgestellt:

$$\text{Myrcen: } (CH_3)_2C = CH{-}CH_2{-}CH = C(CH_3){-}CH = CH_2$$
$$\text{Myrcenol: } (CH_3)_2C = CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3)(OH){-}CH = CH_2$$

Myrcenol liefert bei der Oxydation kein Citral.

Von den aliphatischen Terpenalkoholen kennt man am längsten das Geraniol. Als Fundorte desselben seien angeführt das Öl von Andropogon Schoenanthus L., („Lemongrassöl = indisches Geraniumöl = Palmarosaöl), von dem es schon 1871 JACOBSEN [8]) bekannt gab; darin nach BARBIER [9]) 75 Proz. Geraniol; ferner Andropogon Nardus (Citronellöl), Pelargonium, Lavandula, Cananga, Rosa, Sassafras, Citrus, die Blätter von Darwinia fascicularis [SCHIMMEL [10])] und Eucalyptus Mc. Arthuri [SMITH [11])] u. a. Verbreitet ist sowohl der freie Alkohol als seine Ester, besonders der Essigsäureester. Feines Citronellöl enthält nach SCHIMMEL [12]) 30—40 Proz. Geraniol, das Öl von Eucalyptus Mac Arthuri 60 Proz. Geranylacetat und 10,6 Proz. Geraniol. Auch Caprin- und Capronsäureester, nach CHARABOT [13]) bei Pelargonium auch das Tiglinat, sind angegeben. Die Alkoholnatur des Geraniols kannte schon JACOBSEN; SEMMLER bewies, daß sein zugehöriger Aldehyd mit Citral identisch ist. Daraus folgt seine Konstitution als:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3) = CH{-}CH_2OH \quad [\text{TIEMANN}^{14)}].$$

Mit Wasser auf 200° erhitzt, läßt sich das Geraniol zu Linalool um-

1) BERTRAM u. GILDEMEISTER, Journ. prakt. Chem., Bd. XLIX, p. 185 (1894). Auch PH. BARBIER, Bull. soc. chim. (3), Tome IX, p. 998 (1893). — 2) W. MARKOWNIKOFF u. REFORMATSKY, Journ. prakt. Chem., Bd. XLVIII, p. 293 (1893); Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 985; Journ. russ.-phys. chem. Ges., 1894, Bd. I, p. 197. — 3) A. HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. L, p. 472 (1894). Vgl. hierzu ERDMANN u. HUTH, ibid., Bd. LIII, p. 42 (1896). — 4) POWER u. KLEBER, Pharm. Rundsch., 1895; Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 42. — 5) A. C. CHAPMAN, Proc. chem. soc., Vol. XIX, p. 72 (1903). — 6) C. J. ENKLAARS, Königl. Akad. Wetensch. Amsterdam, 1904. — 7) SEMMLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 3122 (1901); PH. BARBIER, Compt. rend., Tome CXXXII, p. 1048 (1901). — 8) O. JACOBSEN, Lieb. Ann., Bd. CLVII, p. 232 (1871). — 9) BARBIER, Compt. rend., Tome CXVII, p. 120 (1893). — 10) SCHIMMEL, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 969. — 11) H. G. SMITH, Chem. News, Vol. LXXXIII, p. 5 (1901). — 12) SCHIMMEL, Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 906. — 13) E. CHARABOT, Bull. soc. chim. (3), Tome XVII, p. 489 (1897). — 14) TIEMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 808 (1898); Synthese: L. BOUVEAULT u. GOURMAND, Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 1699 (1904).

lagern. Oxydation des Geraniols mit $KMnO_4$ und sodann mit Chromsäuregemisch führt das Geraniol glatt über in Aceton, Lävulinsäure und Oxalsäure [TIEMANN und SEMMLER [1]]. Nach FLATEAU und LABBÉ [2]) läßt sich das Geraniol vom Citronellol rein abtrennen durch Herstellung der Silbersalze der Alkylphthalsäureester. Das „Licarhodol" von BARBIER und BOUVEAULT [3]) ist nach TIEMANN [4]) ein Gemenge von Geraniol und Terpineol.

Nachdem HESSE [5]) aus Geraniumöl von Reunion das „Reuniol" als neuen Terpenalkohol beschrieben hatte, zeigten BERTRAM und GILDEMEISTER [6]), daß die Geraniumöle außer Geraniol noch einen zweiten distinkten Alkohol führen, für welchen WALLACH und NASCHOLD [7]) die Formel $C_{10}H_{20}O$ eruierten, und sicherstellten, daß er bei der Oxydation nur wenig Aldehyd liefert. Für das Rosenöl hatte schon früher MARKOWNIKOFF einen Alkohol der Formel $C_{10}H_{20}O$ angegeben. Dieser Alkohol, das Citronellol, scheint somit mehrfach vorzukommen. Citronellol ist in zwei optisch aktiven Modifikationen bekannt. HESSEs Reuniol scheint ein Gemenge derselben zu sein; im Rosenöl soll sich Linkscitronellol finden [WALBAUM und STEPHAN [8])].

Linalool, ein zuerst von MORIN [9]) aus dem „Linaloëöl" des Holzes einer Lauracee (Acroclidium sp.) „Citronenholz" angegebener Terpenalkohol $C_{10}H_{18}O$ scheint sehr verbreitet vorzukommen. Man kennt es in zwei optisch aktiven Modifikationen. Linkslinalool ist der Stoff aus Linaloëöl, Bergamotteöl [25 Proz. freies Linalool und 20 Proz. Acetat: SEMMLER und TIEMANN [10])], aus Sassafrasblättern, Monarda punctata, Mentha crispa, Orangenblättern (Petitgrainöl), Rosenöl, Blättern von Darwinia taxifolia A. Cunn., Ocimum Basilicum, Thymus, Lavandula, Origanum, Cananga, Citrus medica L. Blättern von Cinnamomum u. a. [11]). Rechtslinalool ist identisch mit dem „Coriandrol" früherer Autoren [12]) aus den Früchten von Coriandrum sativum, soll sich ferner in Jasminblüten, im „Wartaraöl" aus den Früchten von Xanthoxylum elatum und acanthopodum und im süßen Pomeranzenöl finden [13]). Linalylacetat kommt neben freiem Linalool sehr häufig vor. Linalool ist ein tertiärer Alkohol, geht leicht in Dipenten,

1) TIEMANN u. SEMMLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 2126. Vgl. auch BARBIER u. BOUVEAULT, Compt. rend., Tome CXVIII, p. 1154 (1894). — 2) J. FLATEAU u. LABBÉ, Compt. rend., Tome CXXVI, p. 1725 (1898); Bull. soc. chim. (3), Tome XIX, p. 83, 635 (1898). — 3) PH. BARBIER u. L. BOUVEAULT, Compt. rend., Tome CXVIII, p. 1208 (1894); Tome CXXII, p. 842 (1896). — 4) TIEMANN, l. c. Auch BERTRAM u. GILDEMEISTER, Journ. prakt. Chem., Bd. LIII, p. 225 (1896). — 5) A. HESSE, Journ. prakt. Chem., Bd. L, p. 472 (1894). — 6) J. BERTRAM u. GILDEMEISTER, ibid., Bd. LIII, p. 225 (1896). — 7) O. WALLACH u. NASCHOLD, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 809. — 8) H. WALBAUM u. K. STEPHAN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2306 (1900). Auch TIEMANN u. SCHMIDT, ibid., Bd. XXIX, p. 922 (1896); BOUVEAULT, Bull. soc. chim. (3), Tome XXIII, p. 458 (1900). — 9) H. MORIN, Compt. rend., Tome XCII, p. 998 (1881); Tome XCIV, p. 733 (1882). — 10) SEMMLER u. TIEMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 1180 (1892). — 11) Lit.: BOUCHARDAT, Compt. rend., Tome CXVI, p. 1253, Tome CXVII, p. 53 (1893); SCHIMMEL, Bericht 1897; GILDEMEISTER, Arch. Pharm., Bd. CXXXIII, p. 174 (1895); REYCHLER, Bull. soc. chim. (3), Tome XI, p. 407, 576 (1894); Tome XIII, p. 140 (1895); DUPONT u. GUERLAIN, Compt. rend., Tome CXXIV, p. 300 (1897); POWER u. KLEBER, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 42; SCHUMANN u. KREMERS, ibid.; SCHIMMEL, ibid., 1897, Bd. I, p. 992; 1898, Bd. I, p. 991; CHARABOT u. PILLET, Bull. soc. chim. (3), Tome XXI, p. 74 (1899); WALBAUM u. STEPHAN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2304 (1900); SCHIMMEL, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1208. — 12) GROSSER, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 2494 (1881). Identität: BARBIER, Compt. rend., Tome CXVI, p. 1459. — 13) A. HESSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 765, 2611 (1899); SCHIMMEL, Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 907; Bd. II, p. 969.

Terpinen über. TIEMANN und SCHMIDT[1]) wiesen nach, daß l- und d-Linalool durch langes Schütteln mit 5 Proz. H_2SO_4 in Terpinhydrat übergeht, welches man auch aus Pinen erhält. Der Weg von den aliphatischen Alkoholen der Terpenreihe zu den Cycloterpenen dürfte somit über Terpinhydrat gehen. Die Untersuchungen von GILDEMEISTER[2]) ergaben, daß aus Linalool bei der Oxydation mit Kaliumbichromat sowie aus Geraniol Citral entsteht, offenbar mit intermediärer Umlagerung zu Geraniol. TIEMANN und SEMMLER geben dem Linalool die Konstitution:

$$\begin{matrix} CH_3 \searrow \\ CH_3 \nearrow \end{matrix} C = CH - CH_2 - CH_2 - C \begin{matrix} \nearrow OH \\ - CH = CH_2 \\ \searrow CH_3 \end{matrix}$$

Das „Licareol“ von BARBIER und BOUVEAULT[3]) ist mit Linkslinalool identisch. Hingegen soll im „Apopin“-Öl von Formosa (von einer Lauracee stammend) ein vom Linalool differenter Alkohol Apopinol vorkommen[4]). Nerol, ein kürzlich in einigen Citrusölen (Orangenblüten, Blättern von Citrus Aurantium) aufgefundener aliphatischer Terpenalkohol $C_{10}H_{18}O$ [HESSE, ZEITSCHEL, SODEN, TREFF[5])] ist in seiner Konstitution noch nicht bekannt. Nach den von HILDEBRANDT[6]) in Tierversuchen mit Nerolverfütterung erhaltenen Resultaten, weicht die Konstitution wohl vom Geraniol ab. Nerol hat rosenartigen Geruch.

Von den Terpenaldehyden mit offener Kohlenstoffkette wurde 1888 das Citral aus Citronenöl in SCHIMMELS Laboratorium zuerst dargestellt. Nach der Zusammenstellung von BERTRAM[7]) ist Citral bekannt von Andropogon Schoenanthus („Lemongrass“), Citrus (Citronenöl, Limettöl, Mandarinenöl), Backhausia, Eucalyptus Steigeriana, Tetranthera citrata („Citronellfrüchte“), Xanthoxylum piperitum („japanisches Pfefferöl“). Pimenta acris, Lippia citriodora, wahrscheinlich auch Melissa officinalis: nach POWER und KLEBER[8]) Citral in Sassafrasblättern, nach MANNICH[9]) auch in Andropogon citratus. Mit Citral identisch war der Citriodoraldehyd von DODGE[10]), und wie erwähnt, wies SEMMLER 1891 nach, daß der Aldehyd des Geraniols mit Citral identisch ist. Das „Lemongrass“-Öl enthält nach TIEMANN 73—82 Proz. Citral, welches entgegen den Angaben von STIEHL hier der einzig vorkommende Aldehyd ist[11]). Im Zitronenöl sind etwa 7 Proz. Citral zugegen. Nach den Befunden von TIEMANN und BARBIER[12]) gibt es wohl 2 stereoisomere Formen des Citrals, welche durch eine Doppelbindung bedingt sind. Citral geht durch P_2O_5 durch Wasserabspaltung leicht in Cymol über, auch andere Säuren be-

1) TIEMANN u. R. SCHMIDT, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 2137 (1895). — 2) GILDEMEISTER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIII, p. 174 (1895). — 3) PH. BARBIER, Compt. rend., Tome CXIV, p. 674 (1892); Tome CXVI, p. 1200 (1893); ibid., p. 993, 1062, 883; Tome CXVIII, p. 1208 (1894); Tome CXXI, p. 168 (1895). — 4) SCHIMMEL & Co., Geschäftsber., April 1904. — 5) A. HESSE u. O. ZEITSCHEL, Journ. prakt. Chem., 1903, p. 502; H. v. SODEN u. ZEITSCHEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 265 (1903); v. SODEN u. W. TREFF, Chem.-Ztg., Bd. XXVII, p. 897 (1903); Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1094 (1904). — 6) H. HILDEBRANDT, Hofmeist. Beitr., Bd. IV, p. 251 (1903). — 7) J. BERTRAM, zit. v. TIEMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 830 (1899); SCHIMMEL, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 969. — 8) POWER u. KLEBER, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 42. — 9) C. MANNICH, Ber. pharm. Ges., Bd. XIII, p. 86 (1903). — 10) Vgl. BARBIER u. BOUVEAULT, Compt. rend., Tome CXVIII, p. 1050 (1894). — 11) STIEHL, Journ. prakt. Chem., Bd. LVIII, p. 51; Bd. LIX, p. 497 (1899); SEMMLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 3001 (1898); TIEMANN, ibid., Bd. XXXII, p. 827 (1899). — 12) TIEMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 877 (1900); BARBIER, Bull. soc. chim. (3), Tome XXI, p. 635 (1899); BOUVEAULT, ibid., p. 419.

wirken diese Ringschließung sehr leicht [SEMMLER, TIEMANN[1])]. Wegen der Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe erfolgt der Ringschluß zwischen 2 und 7, nicht, wie sonst, zwischen 1 und 6 bei den übrigen Stoffen der Citralreihe:

```
      CH3 CH3
        \ /
(1)      C                     CH3 CH3
         ‖                       \ /
(2)      CH                 (1)  CH
         |          —H2O          |
(3)      CH2       ——————>        C
         |                     / (2) \\
(4)      CH2                HC(7)   (3)CH
         |                   ‖         |
(5)      C(CH3)             HC(6)   (4)CH
         ‖                     \ (5) //
(6)      CH                       C
         |                        |
(7)      COH                      CH3
```

Bei der Oxydation des Citrals entsteht Geraniumsäure. Die Konstitutionsschemata von Alkoholen, Aldehyd und Säure der Citralgruppe sind nach TIEMANN also, wie folgt:

Geraniol $C_{10}H_{18}O$ primärer Alkohol	Linalool $C_{10}H_{20}O$ tertiärer Alkohol	Citral $C_{10}H_{16}O$ Aldehyd	Geraniumsäure $C_{10}H_{16}O_2$
CH3 CH3	CH3 CH3	CH3 CH3	CH3 CH3
\/	\/	\/	\/
C	C	C	C
‖	‖	‖	‖
CH	CH	CH	CH
|	|	|	|
CH2	CH2	CH2	CH2
|	|	|	|
CH2	CH2	CH2	CH2
|	|	|	|
C(CH3)	(CH3)·C·(OH)	C·(CH3)	C(CH3)
‖	|	‖	‖
CH	CH	CH	CH
|	‖	|	|
CH2OH	CH2	COH	COOH

Wird die Reaktionsfähigkeit der COH-Gruppe durch Herstellung der Kondensationsprodukte aufgehoben, so erhält man aus Citral, wie aus den anderen Gliedern der Citralreihe „Cyclocitralderivate“. Vom Citral erhält man ein α- und ein β-Cyclocitral:

```
     α-Cyclocitral              β-Cyclocitral
       CH3 CH3                    CH3 CH3
         \ /                        \ /
          C                          C
    H2C /   \ CH·COH           H2C /   \ COH
    H2C |    | C·CH3           H2C |    ‖ CH3
        \   //                     \   /
          CH                         CH3
```

1) SEMMLER, l. c.; TIEMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 107; Bd. XXXIII, p. 3719 (1900); Bd. XXXI, p. 3278 (1898).

welche bei der Oxydation α- und β-Cyclogeraniumsäure geben. Letztere liefert mit Aceton kondensiert das α- und β-Jonon. α-Jonon ist

```
      CH3 CH3
        \ /
         C
       /   \CH—CH = CH\
      |     |           >CO
       \   /     CH3/
```

Es ist ein normales Glied der α-Cyclocitralreihe. Citral gibt nach BURGESS[1]) mit einer Lösung von Mercurisulfat in 25 Proz. H_2SO_4 eine hellrote Färbung und sodann einen weißen Niederschlag; Linalool färbt unter gleichen Verhältnissen dunkelviolett, Citronellal hellgelb. Durch Ausschütteln mit Na_2SO_3 und $NaHCO_3$ kann man das Citral unter Herstellung seiner Bisulfitverbindung ätherischen Ölen entziehen[2]). Charakterisiert wird das Citral durch Herstellung seines Oxims, sowie durch Herstellung von Citryl-β-Naphthocinchonsäure bei Behandlung mit β-Naphthylamin und Brenztraubensäure [Reaktion von DOEBNER[3])]. Citral ist optisch inaktiv. Über quantitative Citralbestimmung sind noch die Angaben von TIEMANN und WALTHER[4]) zu vergleichen.

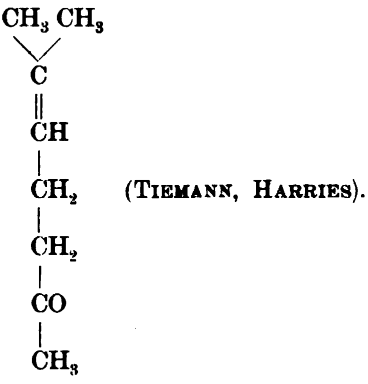
Citronellal oder Citronellaldehyd wurde als Hauptbestandteil des ätherischen Öles aus Andropogon Nardus L. 1890 durch DODGE entdeckt. Citronellal ist auch von Citrusfrüchten und Eucalyptus maculata bekannt[5]). Die Chemie dieses Aldehydes wurde besonders von TIEMANN und HARRIES[6]) erforscht. Der zum Citronellal $C_{10}H_{18}O$ zugehörige Alkohol ist das Citronellal $C_{10}H_{20}O$, die zugehörige Säure Citronellsäure $C_{10}H_{18}O_2$. Für Citronellal charakteristisch ist die Ringschließung beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid [TIEMANN und R. SCHMIDT[7])] unter Bildung von Isopulegol. Von letzterem gelangt man durch Oxydation mit Chromsäure zu Isopulegon und letzteres gibt mit Barytlösung geschüttelt Pulegon. Der Zusammenhang in der Citronellalreihe ist folgender, unter Berücksichtigung der Resultate HARRIES', wonach die Stelle der ersten Doppelbindung in den TIEMANNschen Formeln verlegt wird.

```
                                  Citronell-
Citronellol    Citronellal          säure            Isopulegol            Pulegol
 C10H20O        C10H18O           C10H18O2
 CH3 CH2        CH3 CH2           CH3 CH2             CH3 CH2              CH3 CH2
    \//            \                 \//                 \//                  \/
     C              C                 C                   C                    C
     |              |                 |                   ||                   ||
    CH2            CH2               CH2                  CH                   C
     |              |                 |                   |              H2C/ \CHOH
    CH2            CH2               CH2                  CH             H2C\ /CH2
     |              |                 |              H2C/  \CHOH             CH
H·C·CH3        H·C·CH3           H·C·CH3           CH3HC——CH2                |
     |              |                 |                                     CH3
    CH2            CH2               CH2
     |              |                 |
   CH2OH           COH              COOH
```

1) H. E. BURGESS, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 1164. — 2) TIEMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 812 (1899). — 3) O. DOEBNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 1888 (1898); ibid., p. 3195; Bd. XXVII, p. 352 (1894). — 4) TIE-

Citronellal besteht in zwei optisch aktiven Modifikationen, da es ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält. Zum Nachweise des Citronellals dient sein charakteristisches Semicarbazid, ferner sein Alkyl-β-Naphthocinchoninsäurederivat, endlich reagiert es wie Citral mit Cyanessigsäure in alkalischer Lösung unter Kühlung, wobei hier Citronellalidencyanessigsäure entsteht. Isopulegol ist in citronellalhaltigen Sekreten häufig mit vorhanden, da es leicht aus Citronellaldehyd entsteht.

Ein aliphatisches Terpenketon ist das Methylheptenon, welches BARBIER und BOUVEAULT[1]) zuerst in kleiner Menge im Linaloëöl nativ auffanden und von dem sie die Identität mit dem von WALLACH aus Cineolsäure künstlich erhaltenen Methylheptenon zeigten. TIEMANN[2]) fand 1—3 Proz. Methylheptenon auch im „Lemongrass"-Öl. Es kommt ferner in Citronenöl vor. Methylheptenon entspricht in seiner Konstitution dem Schema:



Methylheptenon ist eine für das Verständnis des Zusammenhanges der aliphatischen Terpene untereinander und mit den Cycloterpenen sehr wichtige Substanz. Man erhält es beim Kochen von Citral in alkalischer Lösung, ebenso bei der Oxydation von Geraniol oder Linalool, sowie aus Cineolsäureanhydrid. Klarheit über diese Beziehungen erbrachten die Arbeiten von BARBIER, WALLACH, TIEMANN u. a.[3]). Mehrfach ist Methylheptenon auch synthetisch darstellbar gewesen. Nach ERDMANN[4])

MANN, ibid., Bd. XXXI, p. 3324; J. WALTHER, Chem. Centr., 1899, Bd. II, p. 942. — 5) Lit.: DODGE, Amer. chem. journ., 1890, p. 456; Bd. XII, p. 553; FLATEAU u. LABBÉ, Bull. soc. chim. (3), Tome XIX, p. 361 (1898); Tome XXI, p. 158 (1899); SCHIMMEL, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1207. — 6) SEMMLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 2254 (1893); TIEMANN u. SCHMIDT, ibid., Bd. XXIX, p. 903 (1896); Bd. XXX, p. 22 (1897); TIEMANN, ibid., Bd. XXXI, p. 2899 (1898); Bd. XXXII, p. 824 (1899); HARRIES u. SCHAUWECKER, ibid., Bd. XXXIV, p. 2981 (1901); HARRIES u. ROEDER, ibid., Bd. XXXII, p. 3357 (1899). Auch O. WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCLXXVIII, p. 302 (1894); Bd. CCXCVI, p. 131 (1897); DOEBNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 2020 (1894); Arch. Pharm., Bd. CCXXXII, p. 688 (1895). Ferner BARBIER u. LÉSER, Compt. rend., Tome CXXIV, p. 1308 (1897). — 7) TIEMANN u. SCHMIDT, l. c.

1) BARBIER u. BOUVEAULT, Compt. rend., Tome CXXI, p. 168 (1895). — 2) TIEMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 830 (1899). Im Citronenöl: SCHIMMEL, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1207. — 3) BARBIER u. BOUVEAULT, Compt. rend., Tome CXVIII, p. 1050, 1154 (1894); Tome CXXII, p. 1422 (1896); LÉSER, Bull. soc. chim. (3), Tome XVII, p. 108, 748 (1897); VERLEY, ibid., p. 175 (1897); WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCCXIX, p. 77 (1901); Bd. CCCIX, p. 1 (1899); TIEMANN u. KRÜGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 2115 (1895); IPATIEW, ibid., Bd. XXXIV, p. 594 (1901); HARRIES, ibid., Bd. XXXV, p. 1179 (1902). — 4) ERDMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 1213 (1899).

gibt Methylheptenon rote Färbung mit einem mit HCl befeuchteten Holzspahn, sowie Farbenreaktionen mit Phenolen und aromatischen Aldehyden.

§ 6.

Cyklische Terpene.

Zu den cyklischen Terpenen gehören die am allgemeinsten vorkommenden und hinsichtlich ihrer Quantität die hervorragendsten Bestandteile der pflanzlichen Sekrete, sowohl in Hautdrüsen als in inneren Sekreträumen. Da manche Cykloterpene, wie Limonen oder Pinen, in den allermeisten Sekreten gefunden werden, darf man vermuten, daß sehr allgemein im Protoplasma sich abspielende Stoffwechselprozesse bei der Terpenbildung in Betracht kommen. Es scheint nicht, als ob das Auftreten von terpenreichen Sekreten auf die Gymnospermen und Angiospermen beschränkt wäre. Von Farnen ist aber das Resultat genauerer Untersuchungen noch abzuwarten; von Lebermoosen hat LOHMANN [1]) Befunde mitgeteilt, welche auf das Vorkommen von verschiedenartigen terpenähnlichen Stoffwechselprodukten schließen lassen. Von Pilzen und Algen stehen allerdings einschlägige Befunde noch gänzlich aus. Vielleicht werden sich auf den von OVERTON [2]) angedeuteten Wegen der mikrochemischen Methylenblaufärbung im Vereine mit analytischen Methoden auch hier Resultate über Vorkommen und Zusammensetzung terpenhaltiger Sekrete gewinnen lassen.

Der große Aufschwung, welchen die Chemie der Terpene in der letzten Forschungsperiode erfahren hat, läßt die Hoffnung berechtigt erscheinen, daß auch über die Entstehung der Cykloterpene im Organismus, sowie der damit zusammenhängenden Stoffwechselprozesse bald eingehendere Kenntnisse vorhanden sein werden. Das erste Licht auf die Natur der Terpene warfen die Arbeiten KEKULÉs [3]), welche dartaten, daß man aus den verschiedensten Terpenen durch Reduktion Cymol erhalten könne. Daraus ließ sich die Wahrscheinlichkeit ableiten, daß die Terpene als Benzolderivate aufzufassen seien, welche eine Methyl- und eine C_3H_7-Gruppe ebenso wie Cymol in Parastellung enthalten; außerdem müssen, da mehr H als im Cymol in der Terpenzusammensetzung vorhanden ist, Doppelbindungen des Benzols unter Wasserstoffeintritt aufgehoben gedacht werden. Die Zusammensetzung der Terpene ist nun eine sehr gleichförmige, der Formel $C_{10}H_{16}$ oder $C_{10}H_{18}O$, seltener anderen Verhältnissen entsprechend. Auch Derivate der Terpene waren bis zur neuesten Zeit wenig gekannt; in älterer Zeit waren Chlorabkömmlinge und Hydroderivate vom Terpentinöl bekannt geworden. Die Beziehungen zum Benzol wurden weiterhin sichergestellt durch die Gewinnung von Carvacrol aus Carvon [FLÜCKIGER [4])], und von Terephthalsäure und Toluylsäure bei der HNO_3-Einwirkung auf Terpentinöl [CAILLOT, MIELK, HEMPEL [5])]. Die ersten Anfänge zu einem System der Terpene, sowie zur Identifizierung des bereits sehr

1) J. LOHMANN, Beihefte bot. Centr., Bd. XV, p. 239 (1903). — 2) E. OVERTON, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXIV, p. 694 (1900). — 3) A. KEKULÉ, Ber. chem. Ges., Bd. VI, p. 437 (1873); BARBIER, ibid., Bd. V, p. 215 (1872); OPPENHEIM, ibid., p. 94, 628; Bd. VII, p. 625 (1874); TILDEN, Journ. chem. soc., Vol. XXXIII, p. 80 (1879). — 4) FLÜCKIGER, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 468 (1876). — 5) CAILLOT, Ann. chim. phys. (3), Tome XXI, p. 27; MIELK, Lieb. Ann., Bd. CLXXX, p. 49; C. HEMPEL, ibid., Bd. LXXI (1876).

angeschwollenen Heeres der als Terpene beschriebenen Verbindungen ließen sich aber erst machen, als WALLACH[1]) gezeigt hatte, daß sich die Bromide und Nitrosoderivate ausgezeichnet dazu eignen, um bestimmte Terpengruppen aufzustellen. Es ergab sich bereits im Anfange der bewunderungswürdigen Untersuchungsreihe, die WALLACH im Laufe der letzten 20 Jahre mit zahlreichen Mitarbeitern unternahm, daß die bei 175° siedenden Fraktionen der verschiedensten ätherischen Öle der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ schön kristallisierende Tetrabromide $C_{10}H_{16}Br_4$ vom Schmelzpunkt 104° und ein bei 71° schmelzendes Nitrosoderivat, endlich mit Salzsäure ein Dichlorhydrat liefern. Im reinen Zustande tritt bei allen ein zitronenartiger Geruch hervor: es handelt sich eben im „Hesperiden“, „Citren“, „Carven“, und wie diese Verbindungen nach ihrer Provenienz früher auch immer genannt worden waren, um dasselbe Terpen: Limonen. Die bei 180—182° siedenden Anteile verschiedener Öle, wie Kautschin, Cinen, Cajeputen etc. ließen sich ebenfalls identifizieren, und werden seither als Dipenten bezeichnet; auch hier wurde ein Tetrabromid kristallisiert dargestellt und ein Dichlorhydrat gewonnen. Ein anderer wichtiger Typus wurde im Camphen und Pinen (Terpentinöl) gefunden. Diese bei 160° siedenden Fraktionen lieferten nur flüssiges Bromid, und addierten nur 1 Äquivalent HCl: sie wurden als Pinengruppe zusammengefaßt. Die erhaltenen Ergebnisse machten es wahrscheinlich, daß im Limonen und Dipenten 2 Doppelbindungen, im Pinen aber nur eine Doppelbindung anzunehmen sei. Alle diese Terpenkohlenwasserstoffe der Formel $C_{10}H_{16}$ faßte WALLACH als eigentliche Terpene zusammen und stellte sie den Terpenen C_5H_8: „Hemiterpene“, und $(C_5H_8)x$ „Polyterpene“ gegenüber. Von letzteren wurden unterschieden Sesquiterpene $C_{15}H_{24}$, Diterpene $C_{20}H_{32}$ etc. Diese Einteilung wird auch in dieser Darstellung festgehalten werden. Von großer Tragweite war weiterhin die Feststellung WALLACHS[2]), daß Dipenten mit den beiden optisch aktiven Formen des Limonen als racemischer Stoff im Zusammenhange steht. Man kann Dipenten sowohl aus Pinen über Terpineol, als auch durch Vereinigung von d- und l-Limonen darstellen. Diese Racemieverhältnisse spielen bei den natürlichen Terpenen eine sehr bedeutungsvolle Rolle. WALLACH knüpfte an seine Entdeckungen bereits auch Gedanken über die physiologischen Modalitäten beim Auftreten von Limonen und Pinen in den verschiedenen Organen der Pflanze an. Die Beziehungen des Pinens zum Dipenten ergaben sich aus den Arbeiten WALLACHS über die Hydratation des Terpentinöls durch Säureeinwirkung. Aus dem aus Terpentinöl zunächst entstehenden Terpinhydrat: $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$ wird durch Entwässern Terpin erhalten; mit Schwefelsäure erhält man aus Terpinhydrat zwei Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$: Terpinen und Terpinolen, sowie das Terpineol $C_{10}H_{18}O$; letzteres bildet wohl das primär entstehende Produkt, ist als ungesättigter einwertiger Alkohol aufzufassen, und liefert durch Wasseraustritt Dipenten. Die weiteren Resultate WALLACHS[3]) sind an den verschiedenen Stellen der speziellen Darstellung zu ersehen, und übrigens sehr ausführlich in mehreren zusammenfassenden Werken wiedergegeben[4]).

1) O. WALLACH u. BRASS, Lieb. Ann., Bd. CCXXV, p. 291, 314 (1884); Bd. CCXXVII, p. 277 (1885). — 2) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXLVI, p. 221 (1888). — 3) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXXX, p. 225 (1885); Bd. CCXXXVIII, p. 78; Bd. CCXLI, p. 315 (1887); Bd. CCXLV, p. 241 (1888); Bd. CCXLVI, p. 265 (1888); Bd. CCLVIII, p. 319 (1890); Bd. CCLII, p. 106, 141 (1889). — 4) Vgl. WALLACH, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 1525 (1891); HEUSLER, Terpene (1896).

Wichtige biochemische Momente ergab ferner das Studium der „aliphatischen Terpene“ mit ihren zahlreichen Übergängen zu Cykloterpenen [1]. Wenn auch, wie aus dem folgenden verschiedentlich ersehen werden kann, zahlreiche einzelne bemerkenswerte Tatsachen vorliegen, so können allgemeine Gesichtspunkte über die Entstehung der Terpene im Pflanzenorganismus derzeit noch kaum mit Aussicht auf bleibende Geltung entwickelt werden.

Die meisten natürlichen Cykloterpene sind Kohlenwasserstoffe. Von diesen leiten sich ein- und zweiwertige Alkohole, sowie Ketone ab; Aldehyde, Säuren, Basen aus der Terpengruppe sind künstlich vielfach dargestellt worden, als pflanzliche Stoffwechselprodukte jedoch noch nicht bekannt. Im nachfolgenden sind Alkohole und Ketone im Anschlusse an ihre Stammkohlenwasserstoffe angeordnet.

A. Eigentliche Terpene $C_{10}H_{16}$ und ihre sauerstoffhaltigen Derivate.

Wie erwähnt, gelang es WALLACH zu zeigen, daß die eigentlichen Terpene entweder als Dihydrocymol- oder Tetrahydrocymolderivate auftreten können. Das Menthon $C_{10}H_{18}O$, sowie sein Alkohol $C_{10}H_{19}(OH)$ sind aber Repräsentanten einer weiteren Gruppe, welche als Hexahydrocymolabkömmlinge anzusehen sind. BAEYER [2] schlug vor, das Hexahydrocymol:

```
       CH3
        |
       CH
      /  \
   H2C    CH2
    |      |
   H2C    CH2
      \  /
       CH
        |
       CH
      /  \
   CH3    CH3
```

als „Terpan“ (Menthan) zu bezeichnen; das Tetrahydrocymol solle „Terpen“ heißen, und die bisher als „Terpene“ benannten Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ „Terpadiene“. Diese die herkömmliche Bezeichnung „Terpen“ abändernde Nomenklatur ist jedoch bisher von den Chemikern nicht allgemein angenommen worden. Deswegen möge auch hier von dieser Namengebung Abstand genommen werden. Ich scheide die Terpenkohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ in die drei Gruppen: der Dihydrocymol-, Tetrahydrocymol- und Hexahydrocymolderivate.

Synthetisch wurden bis auf die neueste Zeit keine Terpene dargestellt. Von Interesse waren wohl die einschlägigen Versuche von BAEYER [3], welche zur Entdeckung eines Dihydro-p-cymols führten, sodann

1) Vgl. WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCLXXVIII, p. 302 (1893). — 2) A. v. BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 436 (1894). Auch WAGNER, ibid., p. 1636. — 3) A. v. BAEYER, ibid., Bd. XXVI, p. 232 (1893). Ferner WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCCXIV, p. 147 (1901); Bd. CCCXXIII, p. 135 (1902); MEYER-JACOBSON, Lehrbuch der organ. Chem., Bd. II (1), p. 878.

gelang die wirkliche vollständige Synthese des Laurineenkampfers, die weiter unten eingehend besprochen wird, doch blieb es erst PERKIN[1]) vorbehalten, in der Terpensynthese bahnbrechend vorzugehen. Wenn β-Jodpropionsäureäthylester auf die Natriumverbindung des Cyanessigsäureäthylesters einwirkt, entsteht γ-Cyanpentan- α-, γ-, ε-tricarbonsäureäthylester, aus welchem durch HCl-Hydrolyse die Pentan- α-, γ-, ε-tricarbonsäure:

```
    CH·COOH
   /       \
 CH2       CH2
  |         |
 CH2       CH2
  |         |
COOH      COOH
```

selbst gewonnen wird. Bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid kann hieraus unter Abspaltung von H_2O und CO_2 die cyklische δ-Ketohexahydrobenzoësäure gewonnen werden:

```
      CH·COOH
     /   \
H2C |     | CH2
H2C \     / CH2
       CO
```

Deren Äthylester liefert mit Magnesiummethyljodid behandelt unter anderen Produkten cis-δ-Oxyhexahydro-p-toluylsäure:

```
      CH·COOH
     /   \
H2C |     | CH2
H2C \     / CH2
      C·OH·CH3
```

Das Lakton dieser Säure wird in das Bromderivat übergeführt. Letzteres gibt mit Pyridin behandelt Δ^3-tetrahydro-p-toluylsäure:

```
      CH·COOH
     /   \
H2C |     | CH2
 HC \     / CH2
      C·CH3
```

Wenn man nun den Äthylester dieser Säure mit überschüssigem ätherischem Mg-Methyljodid behandelt und sodann mit HCl, so erhält man i-Terpineol:

```
   H3C   CH3
      \ /
      C·OH
       |
       CH
     /   \
H2C |     | CH2
 HC \     / CH2
      C·CH3
```

1) W. H. PERKIN jun., Proc. chem. soc., Vol. XX, p. 86 (1904); Journ. chem. soc., Vol. LXXXV, p. 654 (1904).

Aus diesem wird mit $KHSO_4$-Behandlung Dipenten erreicht:

```
     H₃C   CH₂
        \ /
         C
         |
         CH
       /    \
   H₂C        CH₂
    |          |
   HC          CH₂
       \    /
        C·CH₃
```

Als qualitative Reaktionen von Terpenen beschrieb SMITH[1]) Farbenreaktionen von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Antimon und Wismuttrichlorid in geschmolzenem Zustande. GLÜCKSMANN[2]) fand, daß das von DENIGÈS[3]) angegebene Acetonreagens (Lösung von gelbem HgO in heißer verdünnter H_2SO_4) auch mit Terpenen beim Schütteln weiße Niederschläge gibt.

I. Gruppe des Dipenten, Phellandren, Terpinen.

Dipenten ist, wie WALLACH gezeigt hat, eine racemische Verbindung, deren optisch aktive Modifikationen die beiden Limonenformen darstellen. Dipenten (d + l Limonen) ist aus den verschiedensten Terpenen künstlich darstellbar, hat sich mit den verschiedensten in früherer Zeit beschriebenen Terpenkohlenwasserstoffen identifizieren lassen, und kommt überaus verbreitet in pflanzlichen Sekreten vor. Von biochemischem Interesse ist die Entstehung des Dipenten aus Linalool bei Einwirkung von Ameisensäure [BERTRAM und WALBAUM[4])]. Fundorte von Dipenten[5]) waren u. a. Campheröl, russisches und schwedisches Terpentinöl, Fichtennadelöl, Cubeben, Olibanumöl, Myristica, Artemisia Cina („Cinen"), Bergamotteöl, Fenchelöl, Kuromojiöl, Myrtus, Thymus capitatus. Auch die optisch aktiven Modifikationen: Limonen, sind äußerst häufig aufgefunden, und früher mit vielen differenten Bezeichnungen belegt worden, bis WALLACH hier Ordnung schuf. Rechtslimonen[6]) kennt man vom Öl aus Orangenschalen, Pomeranzenschalen, Zitronen, Bergamotte, Carum, Anethum, Erigeron, Apium, Cinnamomum, Ruta u. a. Fällen. Linkslimonen[7]) kommt z. B. vor in Fichtennadel- und Edeltannenöl, im russischen Pfefferminzöl. Limonen ist eine bei 175° siedende zitronenartig riechende Flüssigkeit. Dipenten ist optisch inaktiv, für Linkslimonen bestimmten WALLACH und CONRADY[8]) α_D zu $-105°$ für Rechtslimonen zu $+106{,}8°$. Wichtig zur Identifizierung ist die Herstellung des Tetrabromids. Man löst hierzu die zwischen 174–6° siedenden Ölfraktionen im vierfachen Volum Eisessig und fügt bis zur bleibenden

1) W. SMITH, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1420 (1879). — 2) C. GLÜCKSMANN, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 135. — 3) DENIGÈS, Compt. rend., Tome CXXVII, p. 963 (1898). — 4) BERTRAM u. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., Bd. XLV, p. 601. — 5) Lit.: WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXXVII, p. 296; Bd. CCXXX, p. 244, 246; Bd. CCLII, p. 100; Bd. CCXXV, p. 309; BERTRAM u. WALBAUM, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 290; KWASNICK, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 81; HELL u. STÜRCKE, ibid., Bd. XVII, p. 1970 (1884). — 6) Lit.: WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXXVII, p. 287; Bd. CCLVIII, p. 340; BEILSTEIN u. WIEGAND, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 2854; KWASNICK, l. c. — 7) Lit.: WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXLVI, p. 221; BERTRAM u. WALBAUM, l. c.; ANDRES u. ANDREJEW, Ber. chem. Ges. (1892), Bd. XXV, p. 609. — 8) WALLACH u. CONRADY, Lieb. Ann., Bd. CCLII, p. 144.

Färbung unter Kühlung Brom zu; das sich kristallinisch abscheidende Tetrabromid wird abgesaugt, auf einer Tonplatte getrocknet und aus Essigäther umkristallisiert. Die Bromide sind rhombisch hemiedrisch, optisch aktiv, F 104—5° [1]). Dipenten polymerisiert sich bei höheren Temperaturen, gibt mit alkoholischer H_2SO_4 erwärmt Terpinen, mit dem gleichen Volumen konzentrierter H_2SO_4 geschüttelt aber Cymolsulfosäure und SO_2. Die von WAGNER [2]) 1894 zuerst aufgestellte Konstitutionsformel des Limonens ist:

```
         C—CH3
       //    \
    HC        CH2
    |         |
   H2C        CH2
       \    /
         CH
         |
         C
       //  \
    CH2     CH3
```

SEMMLER [3]) hat darauf hingewiesen, daß wie bei anderen Terpenen auch beim Limonen und Dipenten die Existenz von Pseudoformen mit der Gruppe:

```
   C
    \
     >C = CH2
    /
   C
```

anzunehmen ist, und Dipenten soll nicht einfach die optisch inaktive Form des Ortholimonen sein, sondern ein Gemisch desselben mit ziemlich viel optisch inaktivem Pseudolimonen:

```
         C = CH2
       /    \
   H2C        CH2
    |         |
   H2C        CH2
       \    /
         CH
         |
         C
       //  \
    CH2     CH3
```

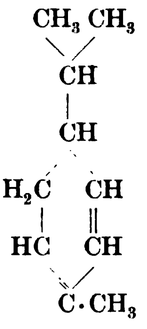
darstellen. Bei der Feststellung der Limonenformel waren die Beziehungen des Dipenten zum Carvon von größter Bedeutung.

Silvestren ist ein in verschiedenen Pinussekreten vorgefundener Terpenkohlenwasserstoff. ATTERBERG [4]) fand es im schwedischen Terpentin, sowie in den Nadeln von Pinus montana, BERTRAM und WALBAUM [5]) in den Nadeln von Pinus silvestris und montana, ASCHAN und HJELT [6]) in

1) Hierzu: WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXXV, p. 318; Bd. CCXXXIX, p. 3; Bd. CCLXIV, p. 12; BAEYER u. VILLIGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 448; POWER u. KLEBER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXII, p. 646. — 2) G. WAGNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 2270, 1653 (1894). Ferner WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXI, p. 127 (1894); v. BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 3485; TIEMANN u. SEMMLER, ibid., Bd. XXVIII, p. 2141 (1895); KREMERS, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 40; GODLEWSKY, Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 1241. — 3) SEMMLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 1455 (1900). — 4) A. ATTERBERG, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 1202 (1877); Bd. XIV, p. 2530 (1881); WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXXX, p. 240. — 5) BERTRAM u. WALBAUM, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 290. — 6) ASCHAN u. HJELT, Chem.-Ztg., Bd. XVIII, p. 1566.

der Wurzel von Abies pectinata. Hier überall Rechtssilvestren. Linkssilvestren kommt nach MORE[1]) in Dacryodes hexandra vor. Für Silvestren charakteristisch (und nur noch dem nativ nicht vorkommenden Carvestren eigen) ist die Blaufärbung der Eisessiglösung von Silvestren mit konzentrierter H_2SO_4; die Reaktion gelingt schon mit silvestrenreichen Terpengemischen, andere Terpene geben eine rotgelbe bis rote Reaktion [WALLACH[2])]. Auch das Dichlorhydrat dient zur Unterscheidung von Limonen. Silvestren liefert bei Behandlung des Bromids mit HCl und Zinkstaub nicht p-Cymol wie Dipenten, sondern m-Cymol[3]); im übrigen wurde die Konstitution des Silvestrens noch nicht aufgehellt.

Phellandren von PESCI[4]) aus Oenanthe Phellandrium genauer charakterisiert und benannt, ist von Foeniculum schon CAHOURS[5]) bekannt gewesen und wurde später von zahlreichen Pflanzensekreten angegeben. In Phellandriumfrüchten ist es der Hauptbestandteil des Sekretes, und zwar als Rechtsphellandren; weniger Rechtsphellandren enthalten Foeniculumfrüchte, sowie das Elemiharzöl[6]). Nach den Beobachtungen von SCHIMMEL ist aber Rechtsphellandren äußerst häufig als Bestandteil ätherischer Öle zu konstatieren, u. a. in Andropogon, Curcuma, Zingiber, Camphora, Cinnamomum, Illicium, Boswellia, Archangelica. Linksphellandren[7]) wurde angegeben von den Nadeln der Pinus montana und Picea excelsa, von Eucalyptus amygdalina, sowie von Pimenta acris. Phellandren ist nur unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar. Zu seiner Identifizierung ist die Herstellung von Phellandrennitrit[8]) wichtig. Da das Phellandrendibromid mit alkoholischer Kalilauge leicht Cymol liefert, so ist das Phellandren selbst wahrscheinlich als wahres Hydrocymol aufzufassen. Die Untersuchungen von WALLACH und von SEMMLER[9]) haben zur Aufstellung folgender Konstitutionsformel für Phellandren geführt:



In kleiner Menge scheint nach SEMMLER ein Pseudophellandren mit der Konstitution

1) A. MORE, Chem. Centr., 1899, Bd. II, p. 210. — 2) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXXXIX, p. 27. — 3) BAEYER u. VILLIGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXI, p. 2067 (1898). — 4) L. PESCI, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 874 (1886); WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXXXIX, p. 40. — 5) CAHOURS, Lieb. Ann., Bd. XLI, p. 74. — 6) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXLVI, p. 233; Bd. CCLXXI, p. 310. — 7) WALLACH u. GILDEMEISTER, Lieb. Ann., Bd. CCXLVI, p. 282; BERTRAM u. WALBAUM, l. c.; POWER u. KLEBER, Pharm. Rundsch., 1895, No. 13. — 8) Vgl. WALLACH u. GILDEMEISTER, l. c.; BERTRAM u. WALBAUM, l. c.; WALLACH u. HERBIG, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXVII, p. 371 (1895). — 9) WALLACH u. LAUFFER, Lieb. Ann., Bd. CCCXIII, p. 345 (1900); WALLACH, ibid., Bd. CCCXXIV, p. 269 (1902); Bd. CCCXXXVI, p. 9 (1904); SEMMLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 1749 (1903).

$$
\begin{array}{c}
CH \cdot CH(CH_3)_2 \\
H_2C \quad CH \\
H_2C \quad CH \\
C = CH_2
\end{array}
$$

im rohen Phellandren gleichzeitig vorzukommen.

Terpinen ist bisher reichlich im ätherischen Öl des Origanum Majorana und der Cardamomen nachgewiesen [BILTZ, WALLACH und WEBER[1]]. Da das Terpinen ein wichtiges Übergangsglied zwischen Pinen (Terpentinöl) und Dipenten darstellt und auch bei der Einwirkung von Ameisensäure auf Linalool neben Dipenten entsteht, so sollte man eigentlich erwarten, daß dieser Kohlenwasserstoff nativ sehr verbreitet vorkommt. WALLACH[2]), welcher das Terpinen zuerst als selbständige Verbindung erkannte, hat es als einen sehr beständigen Stoff, welcher beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure aus verschiedenen Terpenen entsteht, kennen gelernt, doch ist es wahrscheinlich ganz frei von isomeren Kohlenwasserstoffen noch nicht bekannt. Terpinen siedet bei etwa 180°, ist optisch inaktiv, riecht cymolähnlich, und wird im Gegensatze zu Limonen durch BECKMANNS Chromsäuremischung (6 T. Kaliumbichromat 5 T. H_2SO_4 30 T. H_2O) in der Kälte sehr schnell zerstört. Zum Nachweise ist das Terpinennitrosit wichtig; WALLACH gibt hierzu folgende Vorschrift: 2—3 g der Ölfraktion F 180° werden mit Petroläther verdünnt und man fügt 2—3 g gelöstes $NaNO_2$ und Säure in kleinen Portionen zu: nach 48 Stunden ist das unlösliche optisch inaktive Nitrosit von F=155° ausgeschieden.

Ein zur Dipentengruppe gehöriges Keton ist das Carvon $C_{10}H_{14}O$, schon von VÖLCKEL[3]) 1853 als „Carvol" aus Carumfrüchten angegeben, von NIETZKI[4]) auch in Anethum gefunden, sodann in Mentha [FLÜCKIGER[5])] und Lindera sericea (KWASNICK[6]) nachgewiesen. Das Carvon ist in zwei optisch aktiven Modifikationen bekannt. Linkscarvon ist in Mentha und Lindera nachgewiesen, Rechtscarvon in den erwähnten Umbelliferen. Das Carvon ist der Riechstoff der Carumfrüchte, es siedet bei 223°. Es ist isomer mit Thymol und Carvacrol; in das letztere Phenol geht das Carvon bei Behandlung mit glasigem P_2O_5 über [SCHWEIZER[7])], bei der Reduktion gibt es Cymol. GOLDSCHMIDT und WALLACH[8]) führten den wichtigen Nachweis, daß das Carvon als ein zum Limonen zugehöriges Keton zu betrachten ist. Aus Limonennitrosochlorid wurde mit alkoholischem Kali Carvoxim dargestellt, aus dem man mit verdünnter H_2SO_4 Carvon erhält. Carvon, mit Natrium und Alkohol behandelt, gibt den Alkohol $C_{10}H_{17}OH$: Dihydrocarveol. Deswegen ist Carvon als Keton aufzufassen. Wegen des Überganges von Carvon zu Carvacrol ist an-

1) W. BILTZ, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 995 (1899); WEBER, Lieb. Ann., Bd. CCXXXVIII, p. 89 (1887). — 2) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXXX, p. 254; Bd. CCXXXIX, p. 33. — 3) C. VÖLCKEL, Lieb. Ann., Bd. LXXXV, p. 246 (1853). — 4) NIETZKI, Arch. Pharm., Bd. CCIV, p. 317 (1874). — 5) FLÜCKIGER, Ber. chem. Ges., Bd. IX, p. 468 (1876). — 6) KWASNICK, ibid., Bd. XXIV, p. 81. — 7) SCHWEIZER, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIV, p. 271; Bd. XXVI, p. 118; T. M. DORMAAR, Rec. trav. chim. Pays Bas, Tom. XXIII, p. 394 (1904). — 8) GOLDSCHMIDT u. KISSER, Ber. chem. Ges., Bd. XX, p. 2071 (1887); TILDEN, Jahresber. Chem., 1877, p. 429; WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCLXXV, p. 110 (1893); Bd. CCLXXVII, p. 133; Bd. CCLXXIX, p. 366; BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 820 (1893); Bd. XXVII, p. 811, 1915 (1894); H. GOLDSCHMIDT u. COOPER, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XXVI, p. 710 (1898); TSCHUGAEFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 735 (1900); H. RUPE u. P. SCHLOCHOFF, ibid., Bd. XXXVIII, p. 1719 (1905).

zunehmen, daß die Ketogruppe des Carvons zur Methylgruppe in Orthostellung befindlich ist. Die Carvonformel ist sonach:

```
          C·CH3
      HC/     \CO
      H2C\    /CH2   CH2
          CH—C<
                 CH3
```

Carvon aus Kümmelöl hat nach BAEYER[1] $\alpha_D + 62{,}07^0$, Linkscarvon aus Krauseminzöl $\alpha_D - 62{,}46^0$. Zur quantitativen Carvonbestimmung in pflanzlichen Sekreten läßt sich die Überführung in Carvoxim benutzen[2]). Der zum Carvon gehörige Kohlenwasserstoff, Limonen, findet sich zu 40—50 Proz. das Carvon begleitend im Carumöl; früher wurde das Terpen hier als „Carven" bezeichnet.

II. Gruppe des Pinen.

Das Pinen $C_{10}H_{16}$ konnte erst nach den Arbeiten WALLACHS[3]) ausreichend charakterisiert werden, und wie beim Limonen, so zeigte sich auch hier, daß man früher dieselbe Substanz unter einer großen Zahl verschiedener Namen beschrieben hatte. Beide optisch aktive Modifikationen des Pinens sind in Sekreten sehr allgemein vorkommende Kohlenwasserstoffe. Vor allem ist Pinen der Hauptbestandteil des Terpentins aus dem Stamm der Coniferen. Rechtspinen überwiegt bei Pinus Taeda, findet sich ferner im russischen, schwedischen, deutschen Kiefernterpentin des Handels, auch bei Eucalyptus globulus („Eucalypten"). Linkspinen ist bei Pinus maritima, montana, Abies canadensis, Abies pectinata (Zapfen und Nadeln) in den Nadeln von Picea excelsa gefunden (BERTRAM und WALBAUM l. c.). Beispiele für Vorkommen von Pinen[4]) bieten ferner die Nadeln von Pinus silvestris, Cembra, die Früchte von Juniperus, ferner Eucalyptus, Pimenta acris, Myrtus, Myristica, Illicium, Laurus, Cinnamomum, Camphora, Salvia, Rosmarinus, Lavandula, Thymus, Citrus, Boswellia, Coriandrum, Foeniculum, Petroselinum, Phellandrium, Gaultheria, Valeriana u. a. Für die Herstellung optisch aktiven Pinens fraktioniert man bei 160°: für Rechtspinen amerikanisches Terpentinöl, für Linkspinen französisches Terpentinöl. Inaktives chemisch reines Pinen gewann aus Pinennitrosochlorid und Spaltung desselben durch Kochen mit Anilin WALLACH: F 155°. Die optisch aktiven Pinenmodifikationen sind absolut rein wohl noch nicht hergestellt. Pinen ist leicht in isomere Terpene überzuführen. Konzentrierte H_2SO_4 und andere Mittel bewirken Umlagerung zu Camphen. Andere Produkte der Säureeinwirkung sind Terpinen, Terpinolen, Dipenten, Terpinhydrat. Für die Erkennung des Pinens wichtig ist das Nitrosochlorid, welches man nach WALLACH aus Terpentinöl, Eisessig, Äthylnitrit und 33 Proz.

1) A. BAEYER, Arch. Pharm., Bd. CCXXI, p. 283 (1883). — 2) Vgl. KREMERS, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 146; 1899, Bd. II, p. 206; 1901, Bd. I, p. 706; WALTHER, ibid., 1900, Bd. II, p. 970. — 3) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXXVII, p. 282; Bd. CCXXX, p. 245; Bd. CCLII, p. 94; Bd. CCLVIII, p. 340; Bd. CCLXIV, p. 1 (1891). — 4) Lit.: WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXXVII, p. 282; Bd. CCXLVI, p. 283; Bd. CCLII, p. 94; Bd. CCLVIII, p. 340; Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 1; Lieb. Ann., Bd. CCLXXI, p. 308; FLAWITZKI, Journ. prakt. Chem., Bd. XLV, p. 115; KURILOW, ibid., 123; MITTMANN, Arch. Pharm., Bd. CCXXVII, p. 529; JAHNS, ibid., p. 174; ASCHAN u. HJELT, Chem.-Ztg., Bd. XVIII, p. 1566; BIEDERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1677 (1875).

HCl darstellt. Pinennitrosochlorid ist kristallinisch, optisch inaktiv, F 103°. Die Verbindung liefert bei längerem Stehen mit ätherischer HCl Hydrochlorcarvoxim [BAEYER[1])]. Die Einwirkung von Brom auf Pinen ist keine glatte einfache Reaktion. Pinen gibt jedoch hierbei ein kristallisierbares Dibromid von 169° F. Daß beim Einleiten von HCl-Gas in Terpentinöl ein fester kristallinischer Stoff sich abscheidet, entdeckte schon 1802 KIND[2]) („camphre artificiel"), und DUMAS, wie BERTHELOT[3]) stellten fest, daß es sich um Bildung eines Bichlorhydrates handelt. Hiermit ist allerdings, wie die neueren Untersuchungen lehrten, auch eine Umlagerung zu Camphen verbunden. Die Konstitution des Pinens ist durch die Formel, welche 1894 WAGNER[4]) aufstellte, wie besonders v. BAEYER[5]) gezeigt hat, sichergestellt worden. Pinen hat nach dieser Auffassung eine Doppelbindung und ist eine bicyklische Verbindung:

CH_2
HC CH
CH_3
C
CH_3
$CH_3 \cdot C$ CH_2
CH

Den in dieser Formel angenommenen dimethylierten Tetramethylenring nannte BAEYER[6]) „Piceanring". Der Geruch des Terpentinöls rührt nach SCHIFF[7]) von einem aldehydischen Oxydationsprodukte des Pinens her. Bei längerer Einwirkung von Sauerstoff auf Terpentinöl bei Gegenwart von Wasser im Sonnenlichte entsteht Sobrerol

$$C_{10}H_{18}O_2 \text{ oder } C_{10}H_{16}O\left\langle\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}\right. \quad [\text{ARMSTRONG}^{8)}],$$

welches mit verdünnter Säure gekocht Wasser abspaltet und Pinol liefert. Pinol ist nach WAGNER:

$C \cdot CH_3$
HC CH
O
$C(CH_3)_2$
H_2C CH_2
CH

1) BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 3 (1896). Auch MEAD u. KREMERS, Chem. Centr., 1895, Bd. II, p. 928. — 2) Vgl. SAUSSURE, Ann. chim. phys. (2), Tome XIII, p. 259 (1820); OPPERMANN, Pogg. Ann., Bd. XXII, p. 193 (1831). — 3) J. DUMAS, Ann. chim. phys. (2), Tome LII, p. 400 (1833); M. BERTHELOT, ibid. (3), Tome XXXVII, p. 223 (1853). — 4) G. WAGNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 1636 (1894). — 5) A. v. BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 3 (1896). Eine etwas abweichende Formel stellten TIEMANN u. SEMMLER, ibid., Bd. XXVIII, p. 1344, 1778 (1895) auf. Auch Bd. XXIX, p. 3027 (1896). Vgl. auch WAGNER und dessen Mitarbeiter, ibid., Bd. XXIX, p. 881, 886; Bd. XXXII, p. 2064 (1899). — 6) v. BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 2775 (1896). — 7) H. SCHIFF, Chem.-Ztg., Bd. XX, p. 361 (1896). — 8) H. E. ARMSTRONG, Chem. News, Vol. LXI, p. 309 (1890). Ält. Lit.: GINSBERG, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 419.

WALLACH fand das Pinol auch bei Behandlung von Terpineoldibromid mit alkoholischer KOH gebildet. Dem Sobrerol oder Pinolhydrat wird die Konstitution:

```
              C·CH3
           .·´     `·.
      HC  CH3\          CHOH
              >C·OH     |
    H2C   CH3/   |      CH2
       `·.       |    ·´
             CH
```

gegeben. Eine ähnliche Ringsprengung im „Piceanring" geht vor sich bei der Entstehung des Terpinhydrates durch Kochen von Terpentinöl mit verdünnten Säuren, welches als gut kristallisierende Verbindung $C_{10}H_{22}O_3$ schon in älterer Zeit gekannt war [1827 VOGET[1])]. Dem Terpinhydrat wird die Konstitution

```
             OH·C·CH3
            /        \
     H2C  CH3\          CH2
              > C·OH    |
     H2C  CH3/   |      CH2
        `·.      |    ·´
              CH
```

erteilt. TIEMANN und SCHMIDT[2]) nehmen an, daß das Terpinhydrat, welches auch aus Linalool entsteht, noch ein olefinischer Alkohol ohne Ringschluß ist:

Linalool

```
CH3\                        /OH
     C = CH—CH2—CH2—C<         ---CH = CH2   ——→
CH3                           CH3

                CH3\   /OH   /CH2—CH2
       ---→          C<            \     /OH
                CH3/   \——CH2       C<
                                   /     \CH3
                            CH2—CH2
                            |
                            OH
```

Wenn unter Wasserabgabe das Terpinhydrat in Terpin übergeht, so erfolgt jedenfalls Ringschluß. Terpin ist ein gesättigter Alkohol und in zwei raumisomeren Formen bekannt.

```
           Cis-Terpin                                 Trans-Terpin 3):
            H2   H2                                     H2   H2
OH·C·(CH3)2 |    |                        OH·C·(CH3)2  |    |
        \  /C  — C\        /OH                   \    /C——C\        CH3
         C<         >C<                            C<        >C<
H/         \C———C/        \CH3            H/          \C — C/       \OH
            |    |                                     |    |
            H2   H2                                    H2   H2
```

1) Lit. bei GINSBERG, l. c. Ferner DUMAS u. PÉLIGOT, Ann. chim. phys. (2), Tome LVII, p. 334 (1834); LIST, Lieb. Ann., Bd. LXVII, p. 362 (1848); DEVILLE, Ann. chim. phys. (3), Tome XXVII, p. 80 (1849). — 2) TIEMANN u. R. SCHMIDT, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 1781 (1895). — 3) A. GINSBERG, Chem. Centr., 1897, Bd. II, p. 420.

Terpinhydrat wurde auch bei der Hydrolyse von Dipenten und Limonen gewonnen. Reichlich Terpin erhält man nach BOUCHARDAT und OLIVIERO [1]) bei der Einwirkung von Essigsäure und Ameisensäure auf Terpentinöl.

Terpineol ist ein Alkohol $C_{10}H_{17}(OH)$, welcher mit Terpinhydrat in nächster Beziehung steht, und im Pflanzenkörper anscheinend sehr häufig auftritt, während Terpinhydrat nativ nicht vorkommt. Das Terpineol, eine flieder- oder maiglöckchenartig riechende Substanz, kennt man als d- + l-Terpineol vom Cajeput-(Melaleuca)-Öl, als Linksterpineol vom Niaouliöl, als Rechtsterpineol von Amomum, Origanum Majorana, Valeriana, Apfelsinenschalen, Levisticumöl, Lindera sericea [2]). Künstlich erhält man Terpineol durch Kochen von Terpinhydrat mit verdünnter Säure [TILDEN [3])]; nach WALLACH [4]), dem wir die erste Reindarstellung des Terpineols verdanken, empfiehlt sich hierbei verdünnte Phosphorsäure. Festes Terpineol stellten BOUCHARDAT und VOIRY [5]) dar ($F = 35^0$). Terpineol entsteht aus Terpin durch einfache Wasserabspaltung:

Terpin → Terpineol (WAGNER)

```
    Terpin                    Terpineol     (WAGNER)
   OH·C·CH3                     C·CH3
   /     \                     /    \\
H2C       CH2               H2C       CH
 |         |      --->       |         |
H2C       CH2               H2C       CH2
   \     /                     \     /
     CH                          CH
     |   CH3                     |   CH3
  OH·C<                       OH·C<
         CH3                         CH3
```

Auch vom Linalool aus gelang es, zum Terpineol zu kommen. Durch Wasserentziehung entsteht aus Terpineol der Kohlenwasserstoff Terpinolen $C_{10}H_{16}$, welchen man vorteilhaft durch Einwirkung von Oxalsäure auf festes Terpineol gewinnt [WALLACH [6])]. Terpinolen, welches ganz rein noch nicht hergestellt ist, hat nach BAEYER [7]) die Konstitution:

```
       C·CH3
      /    \\
   H2C       CH
    |         |
   H2C       CH2
      \     /
        C
        ||  CH3
        C<
            CH3
```

Beim weiteren Abbau entsteht Terpinen, eventuell erst Dipenten, und dann Cymol.

---

1) BOUCHARDAT u. OLIVIERO, Compt. rend., Tome CXVI, p. 257 (1893). — 2) Lit.: W. BILTZ, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 995 (1899); K. STEPHAN, Journ. prakt. Chem., Bd. LXII, p. 523 (1900); SCHIMMEL, Bericht 1897; BERTRAM u. GILDEMEISTER, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 483 (1890); STEPHAN u. HELLE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 2147 (1902); H. E. BURGESS u. TH. H. PAGE, Proceed. Chem. Soc., Vol. XX, p. 181 (1904). — 3) TILDEN, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 848 (1879). — 4) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXXX, p. 247; Bd. CCXCI, p. 342 (1896); Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 1773 (1895); SEMMLER, ibid., p. 2189 (1895); v. BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 2861 (1893). — 5) BOUCHARDAT u. VOIRY, Compt. rend., Tome CIV, p. 996. — 6) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXXVII, p. 283; Bd. CCXXX, p. 262; Bd. CCXXXIX, p. 23; Bd. CCLXXV, p. 103 (1892). — 7) v. BAEYER, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 436.

Camphen ist ein dem Pinen nahestehender, und aus ihm, wie schon erwähnt, durch Umlagerung leicht erhältlicher Terpenkohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, welcher jedoch in reinem Zustande einen festen, aus Alkohol kristallisierbaren Stoff von $F = 48^0$ darstellt [WALLACH[1]]. Es ist wie Pinen eine racemische Verbindung. In Pflanzensekreten kommt Linkscamphen, wie besonders BERTRAM und WALBAUM[2]) zeigten, durchaus nicht selten vor. Bis jetzt ist es nachgewiesen in Larix sibirica, Andropogon Nardus, Camphora, Valeriana, Citrusblättern. Rechtscamphen kennt man von Zingiber und Lavandula. Die Trennung des Camphens von Pinen ist schwierig; man benützt hierzu die Überführung des Camphens durch Erwärmen mit Essigsäure und etwas Mineralsäure in Isoborneol (BERTRAM und WALBAUM); letzteres läßt sich jedoch bei Gegenwart von größeren Pinenmengen von dem aus Pinen gleichzeitig gebildeten Terpineol nicht fraktionieren. Mit Chromsäure oxydiert liefert Camphen Kampfer, Oxykampfer [KACHLER und SPITZER[3]]. Die Konstitution des Camphens ist durch BREDT, WAGNER, BOUVEAULT, DODGE[4]) in verschiedener Weise aufgefaßt worden, ohne daß bisher eine endgiltige Entscheidung gefallen wäre. Die WAGNERsche Camphenformel ist:

```
              CH
  H3C\      / | \
      \ C/    |   CH2
  H3C/  |   CH2|
 H2C = C\     |  /CH2
          \   | /
              CH
```

Fenchen, ein von WALLACH[5]) aus Fenchylalkohol, dem Reduktionsprodukte des Fenchons, künstlich dargestellter Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ F 158—160^0, könnte nativ noch gefunden werden.

Borneol $C_{10}H_{18}O$, ein Alkohol der Form $C_{10}H_{17}(OH)$, ist aus dem Sekrete von Dryobalanops („Borneokampfer") schon seit 1840 bekannt [PELOUZE[6]]. Borneol ist sowohl als optisch inaktive Modifikation, wie in seinen beiden optisch aktiven Formen als freier Alkohol, sowie als Ester (besonders als Acetat) ein sehr häufiger Sekretbestandteil. Rechtsborneol ist der Dryobalanopskampfer. Linksborneol ist vorkommend bei Blumea balsamifera DC., neben i-Borneol in Valeriana; Linksbornylacetat fanden BERTRAM und WALBAUM[7]) bei Abies pectinata, Tsuga canadensis, Pinus nigra, Nadeln von Picea excelsa, Pinus montana; Larix sibirica, Satureja, Thymus. Rechtsborneol findet sich auch noch

1) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXXX, p. 234. — 2) J. BERTRAM u. H. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., Bd. XLIX, p. 15 (1893). Ferner P. H. GOLUBEFF, Chem. Centr., 1888, Bd. II, p. 1622; BOUCHARDAT, Compt. rend., Tome CXVII, p. 1094 (1893); SCHIMMEL, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1208; J. SCHINDELMEIER, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 835. — 3) KACHLER u. SPITZER, Lieb. Ann., Bd. CC. p. 341. — 4) BREDT u. JAGELKI, Lieb. Ann., Bd. CCCX, p. 112 (1900); BOUVEAULT, Bull. soc. chim. (3), Tome XXIII, p. 533 (1900); WAGNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2124 (1900); SEMMLER, ibid., Bd. XXXV, p. 1016 (1902); DODGE, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 591; G. WAGNER, ST. MOYCHO u. FR. ZIENKOWSKI, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1032 (1904). — 5) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCCLXIII, p. 149; KONDAKOW u. LUTSCHININ, Journ. prakt. Chem., Bd. LXII, p. 1 (1900); Chemik.-Ztg., Bd. XXV, p. 131 (1901). — 6) PELOUZE, Compt. rend., Tome XI, p. 365 (1840); CH. GERHARDT, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVIII, p. 45 (1843); KACHLER, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 460 (1878); Lieb. Ann., Bd. CXCVII, p. 86 (1879). — 7) BERTRAM u. WALBAUM, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 290; P. GOLUBEW, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 95.

in Rosmarinus und Lavandula Spica[1]). Borneol stellt feste kristallinische Massen von kampferähnlichem Geruche, F 205°, dar. Borneol steht in nächster Beziehung zum Laurineenkampfer: wie 1859 BERTELOT[2]) zeigte, wird Kampfer durch Reduktion in Borneol übergeführt; WALLACH[3]) hat hierzu als beste Methode die Reduktion mittelst Natrium in alkoholischer Lösung angegeben. Umgekehrt erhält man aus Borneol durch Oxydation Kampfer. Für das verbreitete Vorkommen des Borneols neben Pinen ist die chemische Beziehung beider Terpene von Interesse. BOUCHARDAT und LAFONT[4]) haben dargetan, daß l-Pinen mit Benzoësäure längere Zeit auf 150° erhitzt Linksborneolbenzoylester liefert. Ein Seitenstück hierzu bildet die Umlagerung des Pinens bei Einwirkung von Salzsäure; denn, wie WAGNER und BRYKNER[5]) festgestellt haben, sind die als Pinenchlorhydrate bis dahin beschriebenen Verbindungen keine Pinenderivate, sondern Haloidabkömmlinge von Borneol. Der Übergang von Pinen zu Borneol wird in der Weise erklärt, daß man eine Sprengung des Piceanringes annimmt und eine Bildung von Terpineolester, aus dem nun durch innere Kondensation Borneolderivat gebildet werden kann.

$C \cdot CH_3$ — HC, CH, C, CH_3, CH_3, H_2C, CH_2, CH — Pinen

HCl →

$C \cdot CH_3$ — H_2C, CH, $Cl \cdot C$, CH_3, CH_3, H_2C, CH_2, CH — Terpineolchlorderivat

⟶

$C \cdot CH_3$ — H_2C, CHCl, C, CH_3, CH_3, H_2C, CH_2, CH — Bornylchlorid

Das Borneol ist der zum Kampfer, seinem Keton, zugehörige sekundäre Alkohol, und man erhält bei der Reduktion der beiden optisch aktiven Kampfermodifikationen auch die entsprechende Form des Borneols. Aus der nunmehr vollständig sichergestellten BREDTschen Kampferkonstitutionsformel folgt als Konstitution des Borneol:

$C \cdot CH_3$
H_2C — CHOH
$H_3 \cdot C \cdot CH_3$
H_2C — CH_2
CH

Aus den Bornylhalogenestern entstehen bei der Reduktion mit Zinkstaub

1) Lit.: GERHARDT, Compt. rend., Tome XIV, p. 832 (1842); Ann. chim. phys. (3), Tome VII, p. 275 (1843); HIRSCHSOHN, Pharm. Zeitschr. Rußl., 1892, No. 38; KREMERS, Pharm. Rundsch., Bd. XIII, p. 135. — 2) BERTHELOT, Lieb. Ann., Bd. CXII, p. 356 (1859). — 3) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCXXX, p. 225. — 4) G. BOUCHARDAT u. J. LAFONT, Compt. rend., Tome CII, p. 171 (1886); Tome CXIII, p. 351. — 5) G. WAGNER u. BRYKNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 2302 (1899).

Kohlenwasserstoffe, und zwar aus Bornylchlorid das oben erwähnte Camphen, während das Jodid zunächst Camphan:

```
           C·CH3
         /       \
   H2C              CH2
    |   CH3·C·CH3   |
   H2C              CH2
         \       /
            CH
```

und bei dessen Behandlung mit essigsaurem Kali Camphen und das ungesättigte Bornylen, nach WAGNER und BRYKNER[1]):

```
            CH
         /   |   \
   H2C       |      CH
    |   H3C–C–CH3   ||
   H2C       |      CH
         \   |   /
           C·CH3
```

ergibt. Nach den Untersuchungen von BERTRAM und WALBAUM[2]) entsteht sowohl bei der Reduktion des Kampfers zu Borneol neben diesem, als auch bei der Oxydation des Camphen ein dem Borneol isomerer Alkohol, das Isoborneol, welches in der Natur bisher nicht beobachtet wurde. SEMMLER[3]) erklärt Isoborneol für einen tertiären Alkohol, der ein anderes Kohlenstoffskelett als Borneol besitzt. Durch Wasserabspaltung bildet Isoborneol viel leichter Camphen, als das Borneol. Nach WAGNER ist Isoborneol:

```
                 CH
               /  |  \
  (CH3)2·C        |     CH2
         |       CH2     |
  OH—C            |     CH2
      /     \     |    /
  H3C           CH
```

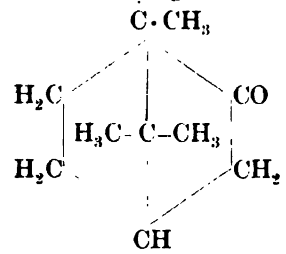
Bornylacetat ist eine gut kristallisierende Substanz (F 29°). Zur Charakterisierung des Borneols läßt sich auch das durch Einwirkung von Phenylisocyanat entstehende Bornylphenylurethan verwenden (F 138°).

Das Keton des Borneols ist der **Kampfer**, welcher wie Borneol, in zwei optisch aktiven Modifikationen aus pflanzlichen Sekreten bekannt ist. Rechtskampfer ist der altbekannte Laurinenkampfer, welchen man außer aus einigen Cinnamomum (Camphora)-Arten aber aus dem Pflanzenreiche nicht kennt. Die Handelsware stammt von Cinnamomum Camphora (L.), und zwar aus den Sekretbehältern des Stammes; indes ist

1) G. WAGNER u. W. BRYKNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2121 (1900). Ferner KONDAKOW, Journ. prakt. Chem., Bd. LXVII, p. 280 (1903). — 2) BERTRAM u. WALBAUM, Journ. prakt. Chem., Bd. XLIX, p. 1. — 3) SEMMLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 774 (1900); L. BOUVEAULT u. G. BLANC, Compt. rend., Tome CXL, p. 93 (1905).

das Sekret aller Teile dieses Baumes reich an Kampferöl. Die Physiologie der Entstehung des Kampfers wurde zuletzt durch TSCHIRCH und SHIRASAWA[1]) studiert; nach diesen Mitteilungen verändert sich im Laufe der Entwicklung der Sekretbehälter die chemische Beschaffenheit des Sekretes, anfangs ist das Öl gelb, später farblos und leicht flüchtig und scheidet leicht Kampfer aus; offenbar handelt es sich um Oxydationsprozesse. Eine Ergänzung durch analytische Untersuchung des Sekretes in verschiedenen Entwickelungsstadien der Sekretbehälter steht noch aus. Die außerordentlich zahlreichen Bestandteile des rohen Kampferöls des Handels, von denen (neben 20—23 Proz. Kampfer) Linkspinen, Limonen, Dipenten, Terpineol, Cineol, Sesquiterpen, Safrol, Eugenol genannt seien, haben OISHI und YOSHIDA[2]) ermittelt. ROCHLEDERS Angabe über Vorkommen von Kampfer bei Salvia und Valeriana[3]) ist unbestätigt, wenngleich oft zitiert. Linkskampfer ist durch CHAUTARD[4]) in Pyrethrum Parthenium („Matricariakampfer") als vereinzeltes merkwürdiges Vorkommnis konstatiert worden. Von großem Interesse ist die Auffindung von Kampfer im Hautsekrete eines Tausendfüßlers: Polyzonium rosalbum [COOK[5])] im Tierreiche.

Der reine Kampfer, eine durchscheinende kristallinische Masse von dem bekannten charakteristischen Geruche, schmilzt bei 175°, ist sublimierbar, seine spezifische Drehung ist nach LANDOLT + 55,6°. Mit der Chemie des Kampfers, die ASCHAN[6]) neuestens in einer trefflichen Monographie zusammengefaßt hat, befaßten sich schon die Chemiker des 17. Jahrhunderts (LEMERY 1675, kannte schon die bei der Oxydation des Kampfers mit HNO_3 entstehende Kampfersäure), und heute darf die Kampferchemie, zumal nach dem Einfügen des Schlußsteines durch die schöne Synthese der Kampfersäure durch KOMPPA, als ein wohlausgebautes Gebiet gelten. Die Konstitution des Kampfers wird zweifellos durch das von BREDT[7]) aufgestellte Schema:



richtig aufgefaßt. Durch Reduktion liefert Kampfer den sekundären Alkohol Borneol. Die Ketonnatur des Kampfers wird ferner durch die Bildung eines Phenylhydrazons und eines Oxims bewiesen[8]). Die Re-

1) TSCHIRCH u. H. SHIRASAWA, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 257 (1902); SHIRASAWA, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. V, p. 373 (1903). — 2) H. OISHI, Chem. News, Vol. L, p. 275 (1884); YOSHIDA, Journ. chem. soc., 1885, p. 779. — 3) FR. ROCHLEDER, Lieb. Ann., Bd. XLIV, p. 1 (1842). — 4) J. CHAUTARD, Journ. prakt. Chem., Bd. XLV, p. 45 (1848); Pogg. Ann., Bd. XC, p. 622 (1853). — 5) O. F. COOK, Science, Tome XII, p. 516 (1900). — 6) O. ASCHAN, Die Konstitution des Kampfers, 1903. — 7) BREDT, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 3047 (1894). Von anderen Versuchen Konstitutionsformeln des Kampfers aufzustellen sei nur erwähnt V. MEYER, Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 116 (1870); KEKULÉ, ibid., Bd. VI, p. 929 (1873); BOUVEAULT, Bull. soc. chim. (3), Tome VII, p. 403 (1892); KANNONIKOW, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 3050; TIEMANN, ibid., Bd. XXVIII, p. 1079 (1895). — 8) Hierzu NÄGELI, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 497 (1883); BECKMANN, Lieb. Ann., Bd. CCL, p. 354; BALBIANO, Ber. chem. Ges., Bd. XIX, Ref. 553 (1886).

duktionsprodukte des Borneols, Camphen, Camphan wurden schon erwähnt; in letzter Linie wäre der Stammkohlenwasserstoff des Kampfers das Norcamphan:

```
            CH
          /  |  \
     H2C     |    CH2
      |    C·H2    |
     H2C     |    CH2
          \  |  /
            CH
```

welches ZELINSKY [1]) darzustellen versucht hat. Daß der Kampfer als ein mit Cymol zusammenhängender Stoff gelten muß, zeigten die Versuche von DELALANDE, DUMAS, FLEISCHER und KEKULÉ [2]) über Bildung von p-Cymol und Carvacrol durch Reduktion des Kampfers.

Bei der Oxydation des Kampfers mit Salpetersäure entstehen als Hauptprodukte Kampfersäure $C_{10}H_{16}O_4$, welche KOSEGARTEN [3]) 1785 zuerst rein darstellte, und Camphoronsäure, ferner nach BREDT [4]) Oxalsäureester, Dimethylmalonsäureester, Bernsteinsäure- und Trimethylbernsteinsäureester. Die Kampfersäure, eine zweibasische Säure, deren Eigenschaften LIEBIG und LAURENT [5]) genau feststellten, hat bereits den sechsgliedrigen Hexamethylenring aufgespalten. BREDT [6]) hat bewiesen, daß der Kampfersäure als Konstitutionsschema das nachstehende zu geben ist:

```
CH2—CH—COOH
 |    |  CH3
 |    C<
 |    |  CH3
CH2—C———COOH
      |
     CH3
```

Schon KEKULÉ faßte die Bildung der Kampfersäure zutreffend auf als Sprengung des Hydrobenzolrings an der CO-Gruppe und Oxydation der Kettenbruchstücke. Daß die Kampfersäure keine Doppelbindung enthält, folgte schon aus den Beobachtungen von BAMBERGER [7]). Als Zwischenprodukt zwischen Kampfer und Kampfersäure ist die einbasische Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$ oder:

```
          CH
        /  |  \
   H2C     |    COOH
    |      |  CH3
    |      C<
    |      |  CH3
   H2C     |    CH3
        \  |  /
          CH
```

1) N. ZELINSKY, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 3798 (1901). — 2) DELALANDE, Ann. chim. phys. (3), Tome I, p. 120; A. FLEISCHER u. KEKULÉ, Ber. chem. Ges., Bd. VI, p. 934 (1873); H. SCHRÖTTER, ibid., Bd. XIII, p. 1621 (1880). 3) KOSEGARTEN, Dissertatio de camphora, Göttingen 1785; R. BRANDES, Schweigg. Journ., Bd. XXXVIII, p. 269 (1823). — 4) J. BREDT, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 2092 (1894). — 5) J. LIEBIG, Pogg. Ann., Bd. XX, p. 41 (1830); A. LAURENT, Ann. chim. phys. (2), Tome LXIII, p. 207 (1836). — 6) S. Anm. 7, p. 673. — 7) E. BAMBERGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 218 (1890); V. MEYER, ibid., Bd. III, p. 116 (1870).

anzusehen. Die dreibasische Camphoronsäure ist als weiteres Oxydationsprodukt der Kampfersäure aufzufassen. PERKIN und THORPE[1]) haben bewiesen, daß es sich um *ααβ*-Trimethylkarballylsäure handelt, und Camphoronsäure stimmt mit der synthetischen Trimethylkarballylsäure völlig überein. Camphoronsäure ist:

$$
\begin{array}{lll}
CH_2 - & C \cdot CH_3 - COOH & \\
| & \;| & \\
| & C \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} & \\
| & \;| & \\
COOH & COOH &
\end{array}
$$

BREDT und ROSENBERG[2]) gelang es zuerst, von dem Homologon der Kampfersäure aus Kampfer synthetisch darzustellen. Adipinsaurer Kalk liefert nach einer von WISLICENUS entdeckten Reaktion bei der trockenen Destillation das einfachste fünfgliedrige cyklische Keton, Oxypentamethylen:

$$
\begin{array}{l}
CH_2 - CH_2 - COO \\
| \qquad\qquad\quad | \\
CH_2 \qquad\qquad | \\
| \qquad\qquad\quad | \\
CH_2 ——— COOCa
\end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{l}
CH_2 - CH_2 \\
| \qquad\;\; | \\
CH_2 \quad\; | \\
| \qquad\;\; | \\
CH_2 - CO
\end{array}
+ CaCO_3
$$

Die Adipinsäure der Kampferreihe, die Homokampfersäure, gibt nun nach der analogen Reaktion Kampfer:

$$
\begin{array}{l}
CH_2 - CH - CH_2 - COO \\
| \qquad | \qquad\qquad\quad | \\
| \qquad C \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \qquad | \\
| \qquad | \qquad\qquad\quad | \\
CH_2 - C \qquad\quad COOCa \\
\qquad\; | \\
\qquad CH_3
\end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{l}
CH_2 - CH —— CH_2 \\
| \qquad | \qquad\quad | \\
| \qquad C \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \; | \\
| \qquad | \qquad\quad | \\
CH_2 - C \qquad CO \\
\qquad\; | \\
\qquad CH_3
\end{array}
+ CaCO_3
$$

Die Homokampfersäure stellt man durch Verseifung des Cyankampfers dar. Die vollständige Synthese der Kampfersäure und damit des Kampfers selbst ist in neuester Zeit KOMPPA[3]) gelungen über die „Apokampfersäure"

$$
\begin{array}{l}
CH_2 - CH - COOH \\
| \qquad\; | \\
| \qquad C \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \\
| \qquad\; | \\
CH_2 - CH - COOH
\end{array}
$$

Durch Einwirkung von $AlCl_3$ gelang es DEBIERNE[4]), aus Rechtskampfer racemischen Kampfer darzustellen.

Über quantitative Kampferbestimmung sind die Angaben von

1) PERKIN jun., Proc. chem. soc., 1896; Chem. News, Vol. LXXIV, p. 286 (1896); PERKIN u. THORPE, Proc. chem. soc., 1896/97, p. 72; Journ. chem. soc., Vol. LXXI, p. 1169 (1897); BREDT, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 2990; Lieb. Ann., Bd. CCXCIX, p. 131 (1897); ASCHAN, ibid., Bd. CCCII, p. 51 (1898). — 2) J. BREDT u. M. v. ROSENBERG, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIX, p. 1 (1895); HALLER, Compt. rend., Tome CXXII, p. 293, 446 (1896). — 3) G. KOMPPA, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 2472 (1901); Bd. XXXVI, p. 4332 (1903). — 4) A. DEBIERNE, Compt. rend., Tome CXXVIII, p. 1110 (1899).

FOERSTER[1]) zu vergleichen. Die toxischen Wirkungen des Kampfers auf pflanzliches Protoplasma behandelte CONWENTZ[2]).

Fenchon, vorkommend in der zwischen 190—200° siedenden Fraktion des ätherischen Öles der Früchte von Foeniculum, eine dem Kampfer isomere Substanz $C_{10}H_{16}O$, war schon CAHOURS[3]) bekannt, doch wurde es erst durch WALLACH[4]) eingehend untersucht. Der frühere Namen „Fenchol" wurde wie beim „Carvol" nach Erkenntnis der Ketonnatur dieses Terpens abgeändert. Das Foeniculumterpen ist Rechtsfenchon, in Thuja fand WALLACH[5]) das Linksfenchon auf. (22—25 Proz.) Fenchon ist eine Flüssigkeit von kampferartigem Geruche, in der Kälte erstarrend, F 5—6°, Kp 192°. Fenchon ist eine gesättigte Verbindung, wie Kampfer, und hat Ketoncharakter: es liefert ein Oxim und bei der Reduktion einen sekundären Alkohol: Rechts- und Linksfenchylalkohol. BOUCHARDAT und LAFONT[6]) wollten das Isoborneol mit Rechtsfenchylalkohol identifizieren. Wichtig ist die Feststellung WALLACHs gewesen, daß Fenchon, mit P_2O_5 destilliert, nicht wie Kampfer p-Cymol, sondern m-Cymol

CH_3

$CH \cdot (CH_3)_2$ gibt.

Deswegen wurde dem Fenchon die sonst dem Kampfer analoge Konstitution:

CH

H_2C $CH \cdot CH_3$

$H_3C \cdot C \cdot CH_3$

H_2C CO

CH

zugeteilt. Nach TARDY[7]) sind zur Charakterisierung des Fenchons die kristallisierbaren Naphtofenchone zu verwenden. Fenchon vermag Nitrozellulose aufzulösen.

Verbenon ist ein durch KERSCHBAUM[8]) aus Lippia citriodora (Verbenaceae) angegebenes optisch aktives Keton der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{10}H_{14}O$. Es ist ein farbloses Öl von Kampfergeruch. Als Konstitutionsformel wurde angenommen:

$CH \cdot CH_3$; HC, CH_2 ; CH_3, C, CH_3 ; H_2C, CO ; CH

oder

$C \cdot CH_3$; HC, CH ; CH_3, C, CH_3 ; CO, CH_2 ; CH

worin also eine Brückenbindung, wie im Pinen vorkommt.

1) F. FOERSTER, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 2981 (1890). — 2) H. CONWENTZ, Bot. Ztg., 1874, p. 401. — 3) CAHOURS, Ann. chim. phys. (3), Tome II, p. 303. — 4) WALLACH u. HARTMANN, Lieb. Ann., Bd. CCLIX, p. 309 (1890);

III. Gruppe des Thujon.

Thujon ist ein ziemlich verbreitet vorkommendes Terpenketon. Aus den jungen Teilen der Zweigsysteme von Thuja occidentalis beschrieben schon SCHWEIZER, später JAHNS[9]) Terpene als Thujon und Thujol, doch hat erst WALLACH gezeigt, daß im Thujasekret zwei Ketone von charakteristischen Eigenschaften und isomerer Zusammensetzung: Linksfenchon und Thujon vorkommen. Das von SEMMLER[10]) aus Tanacetum vulgare beschriebene Tanaceton, das Absinthol aus Wermut [BEILSTEIN und KUPFER[11])], das Salviol als Salvia officinalis [PATTISON und MUIR[12])], ferner das Keton aus Artemisia Barrelieri erwiesen sich sämtlich im Laufe der Zeit als identisch mit Thujon.

Die Chemie des Thujons wurde eingehend bearbeitet durch WALLACH, SEMMLER, TSCHUGAEFF u. a. Forscher[13]), ohne jedoch noch völlig zum Abschlusse gekommen zu sein. Für Thujon charakteristisch ist sein kristallisierbares Tribromid F 121° (WALLACH). Es gibt ein festes Oxim, und liefert bei Reduktion den gesättigten Thujilalkohol (SEMMLER). Thujon ist flüssig, Kp. 203°, optisch aktiv, rechtsdrehend, geht durch höhere Temperatur oder Säurewirkung in Isomere über. Hiervon sind wichtig das Carvotanaceton und das Isothujon. Bei der Reduktion des Carvotanaceton entsteht nach SEMMLER Tetrahydrocarveol. Dem Carvotanaceton gab SEMMLER die Konstitution eines ungesättigten Tetrahydrocarvon:

$$
\begin{array}{ccc}
 & CH \cdot CH \cdot (CH_3)_2 & \\
H_2C & & CH_2 \\
HC & & CO \\
 & C \cdot CH_3 &
\end{array}
$$

und für Thujon wurde die Konstitution

$$
\begin{array}{ccc}
 & C \cdot CH \cdot (CH_3)_2 & \\
H_2C & & CH_2 \\
HC & & CO \\
 & CH \cdot CH_3 &
\end{array}
$$

als die wahrscheinlichste aufgestellt.

Bd. CCLXIII, p. 129 (1891); Bd. CCLXXII, p. 104; Bd. CCLXXXIV, p. 324 (1895); Bd. CCC, p. 294 (1898); Bd. CCCXV, p. 273 (1901); H. CZERNY, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 2287 (1900). — 5) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCLXXII, p. 102. — 6) BOUCHARDAT u. LAFONT, Compt. rend., Tome CXXVI, p. 755 (1898). — 7) E. TARDY, Bull. soc. chim. (3), Tome XXVII, p. 603 (1902). — 8) M. KERSCHBAUM, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 885 (1900). — 9) SCHWEIZER, Journ. prakt. Chem., Bd. XXX, p. 376 (1843); Lieb. Ann., Bd. LII, p. 398; E. JAHNS, Arch. Pharm., Bd. CCXXI, p. 748 (1883); TSCHIRCH, Zeitschr. österr. Apoth.-Ver., 1893, No. 6. — 10) FR. W. SEMMLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 3343 (1892); BRUYLANTS, ibid., Bd. XI, p. 449 (1878). — 11) BEILSTEIN u. KUPFER, Lieb. Ann., Bd. CLXX, p. 290. — 12) PATTISON, MUIR u. SUGIURA, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 2088 (1880); Pharm. journ. Tr. (3), Vol. VIII, p. 191 (1877); MUIR, Journ. chem. soc., Vol. XXXVII, p. 678 (1880); WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCLXXV, p. 179 (1893); Bd. CCLXXIX, p. 383; Bd. CCLXXXVI, p. 90. — 13) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCLXXV, p. 197; Bd. CCLXXVII, p. 159 (1893); Bd. CCLXXXVI, p. 90 (1895); Bd. CCCXXIII, p. 333 (1902); Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 423 (1897); SEMMLER, ibid., Bd. XXV, p. 3344; Bd. XXVII, p. 898 (1894); Bd. XXX, p. 429 (1897); Bd. XXXIII, p. 275 (1900); ibid., p. 2454; Bd. XXXVI, p. 4367; KONDAKOW, Chemik.-Ztg., Bd. XXVI, p. 720 (1902); TSCHUGAEFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 3118 (1900); Bd. XXXIV, p. 2276 (1901); C. HARRIES, ibid., p. 1924; L. TSCHUGAEFF, ibid., Bd. XXXVII, p. 1481 (1904); WALLACH u. E. BÖCKER, Lieb. Ann., Bd. CCCXXXVI, p. 247 (1904).

Nach SEYLER[1]) würde ein im Salbeiöl vorkommender Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ Salven mit dem Thujen, dem Stammkohlenwasserstoffe des Thujons:

$$
\begin{array}{l}
\quad\;\; C\cdot CH\cdot(CH_3)_2 \\
H_2C \quad\quad CH_2 \\
HC \quad\quad\; CH_2 \\
\quad\;\; CH\cdot CH_3
\end{array}
$$

identisch sein.

Sabinol ein von FROMM[2]) im Sekrete von Juniperus Sabina entdecktes, mit Thujon isomeres Terpen, ist ein ungesättigter Alkohol $C_{10}H_{15}(OH)$. Mit $KMnO_4$ oxydiert, liefert es α-Tanacetondikarbonsäure $C_9H_{14}O_4$. Mit wasserentziehenden Mitteln behandelt, gibt Sabinol leicht p-Cymol. Nach SEMMLERS[3]) Untersuchungen hat das Sabinol die Konstitution:

$$
\begin{array}{l}
\quad\;\; C\cdot CH\cdot(CH_3)_2 \\
H_2C \quad\quad CH_2 \\
HC \quad\quad\; CHOH \\
\quad\;\; C = CH_2
\end{array}
$$

steht also mit dem Thujon in naher Beziehung. Es gehört aber in die „Pseudoklasse“ der Terpene. SEMMLER[4]) fand im Sabinaöl auch einen neuen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$: Sabinen auf, welcher zu 30 Proz. Ausbeute erhalten wird: Kp. 162—166°. Sabinen entspricht in seiner Konstitution dem Schema:

$$
\begin{array}{l}
\quad\;\; C\cdot CH\cdot(CH_3)_2 \\
H_2C \quad\quad CH_2 \\
HC \quad\quad\; CH_2 \\
\quad\;\; C = CH_2
\end{array}
$$

IV. Gruppe des Menthon.

Pulegon, ein Keton $C_{10}H_{16}O$, der als Hauptbestandteil (80 Proz.) im Sekrete von Mentha pulegium [BECKMANN und PLEISSNER[5])] und von Hedeoma pulegoides Pers. beobachtet wurde, ist ein minzeartig riechendes Öl, welches sich mit Hilfe der Natriumbisulfitmethode isolieren läßt. Es gibt die SCHIFFsche Reaktion, reduziert $AgNO_3$; zum Nachweise dient die Herstellung der Bisnitrosoverbindung $(C_{10}H_{15}NO_2)_2$: 2 ccm Pulegon, 2 ccm Ligroin und 1 ccm Amylnitrit werden unter Kühlung gemengt und eine Spur HCl zugefügt, worauf die Masse zu einem Kristallbrei erstarrt, unter Blaufärbung der darüberstehenden Lösung. Pulegon gibt mit Natrium reduziert Linksmenthol. Wenn das Pulegondibromid mit alkoholischem Natron behandelt wird, entsteht unter Spaltung des Hydrobenzolringes Pulegensäure. SEMMLER[6]) stellte für das Pulegon die von WALLACH[6]) bestätigte Formel auf:

1) H. SEYLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 550 (1902). — 2) E. FROMM, ibid., Bd. XXXI, p. 2025 (1898); Bd. XXXIII, p. 1191 (1900). — 3) SEMMLER, ibid., Bd. XXXIII, p. 1459 (1900). — 4) SEMMLER, ibid., p. 1455; Bd. XXXV, p. 2045 (1902). — 5) BECKMANN u. PLEISSNER, Lieb. Ann., Bd. CCLXII, p. 1 (1891); v. BAEYER u. HENRICH, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 652 (1895); BAEYER u. PRENTICE, ibid., Bd. XXIX, p. 1078; TÉTRY, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 933. Pulegon aus Mentha javanica: VAN DER WIELEN, Pharm. Weekbl., Bd. XLI, p. 1081 (1904). — 6) SEMMLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 3513 (1892); WAL-

Pulegon	Pulegondibromid	Pulegensäure
$C = C \cdot (CH_3)_2$	$CBr–CBr–(CH_3)_2$	$C = C = (CH_3)_2$
H_2C CO	H_2C CO	H_2C $COOH$
H_2C CH_2	H_2C CH_2	H_2C CH_2
$CH \cdot CH_3$	$CH \cdot CH_3$	$C \cdot CH_3$

Bisher ist nur Rechtspulegon bekannt. Wichtig ist die Synthese des Pulegons über Isopulegon aus Citronellal [TIEMANN und SCHMIDT [1])].

Menthen, ein schon 1839 von WALTHER [2]) künstlich aus Menthol gewonnener Terpenkohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, ist wahrscheinlich in Mentha piperita in geringer Menge vorhanden, ferner auch im Thymusöl [ANDRES und ANDREJEFF [3])]. Ein schwach riechendes Öl, Kp. 167°, rechtsdrehend. Als Konstitution ist anzunehmen das Schema:

$CH \cdot CH_3$
H_2C CH_2
H_2C CH
$C \cdot CH \cdot (CH_3)_2$

LABBÉ charakterisierte das Menthen durch das Nitrosochlorid, sowie durch die Oxydation zu Cymol und Terephthalsäure in alkalischer $KMnO_4$-Lösung.

Menthon, das Keton $C_{10}H_{18}O$ aus dem Pfefferminzöl [12 Proz.] [4]) und aus Mentha pulegium; auch vom „Bourbongeraniumöl" angegeben. Es handelt sich um Linksmenthon. In seiner berühmten Menthonarbeit zeigte BECKMANN [5]), daß das Linksmenthon bei der Einwirkung von Säuren in Rechtsmenthon übergeht: es handelt sich nicht um Übergang optischer Antipoden, sondern um Umlagerung von cis- und trans-Form, man kann durch Mischung von Links- und Rechtsmenthon kein racemisches Produkt gewinnen. Menthon liefert ein Oxim, keine Bisulfitverbindung; zum Nachweise wichtig ist das Menthonsemikarbazon [WALLACH [6])]. WALLACH [7]) zeigte, daß das Linksmenthonoxim bei Wasserabspaltung unter Ringöffnung in das Nitril einer aliphatischen Säure übergeht:

$CH—CH \cdot (CH_3)_2$
H_2C $C = NOH$
H_2C CH_2 → $(CH_3)_2 > C = CH—CH_2—CH_2—CH(CH_3)—CH_2—CN$
$CH \cdot CH_3$

(Menthonensäurenitril)

deren zugehöriger Aldehyd mit Citronellal nicht identisch ist. Das Dibrommethon:

LACH, Lieb. Ann., Bd. CCLXXXIX, p. 337 (1896); ENDE, Chem. Centr., 1894, Bd. I, p. 743. Über Pulegensäure: BOUVEAULT u. TÉTRY, Bull. soc. chim. (3), Bd. XXVII, p. 307 (1902); WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCCXXVII, p. 125 (1903).

1) TIEMANN u. SCHMIDT, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 22 (1897); HARRIES u. ROEDER, ibid., Bd. XXXII, p. 3357 (1899). — 2) WALTHER, Lieb. Ann., Bd. XXXII, p. 289 (1839). — 3) G. ANDRES u. ANDREJEFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 609 (1892); LABBÉ, Bull. soc. chim. (3), Tome XIX, p. 1009 (1898). — 4) Vgl. SCHIMMEL, Bericht 1895, p. 56; POWER u. KLEBER, ibid.; ANDRES u. ANDREJEFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXIV, p. 560; Bd. XXV, p. 609. — 5) BECKMANN, Lieb. Ann., Bd. CCLXII, p. 31 (1891). — 6) WALLACH, Ber. chem. Ges., Bd. XXVIII, p. 1955. — 7) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCLXXVIII, p. 302 (1894); Bd. CCXCVI, p. 120 (1897).

$$\begin{array}{c} CBr-CH_3 \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad CO \\ CBr-CH=(CH_3)_2 \end{array} \xrightarrow{\text{liefert durch Abspaltung von HBr beim Kochen mit Chinolin Thymol:}} \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ OH \\ CH=(CH_3)_2 \end{array}$$

[BECKMANN und EICKELBERG[1])], BARBIER und BOUVEAULT[2]) haben die Überführung von Rhodinal (Citronellal) in Linksmenthon bewerkstelligt. Die Konstitution des Menthons folgt aus den Oxydationsprodukten. Wie aus Pulegon und Menthol, so wird auch hier bei der Einwirkung von $KMnO_4$ β-Methyladipinsäure gebildet [ARTH. MANASSE und RUPE, BECKMANN[3])]. Die Synthese eines inaktiven Menthon ist durch EINHORN und KLAGES[4]) vollständig durchgeführt worden.

Menthol $C_{10}H_{20}O$ ist der zum Menthon zugehörige sekundäre Alkohol, welcher den Hauptbestandteil des Pfefferminzöls bildet, aus dem er in der Kälte direkt auskristallisiert; es ist auch im Pulegiumöl vorhanden. Es handelt sich um Linksmenthol. Offenbar geht im Stoffwechsel das gleichzeitig vorhandene Menthon aus Menthol hervor. Eine Bestimmungsmethode für Menthol in Terpengemischen haben POWER und KLEBER[5]) angegeben. Unter Benutzung derselben fand CHARABOT[6]) im französischen Pfefferminzöl 44—46 Proz. Gesamtmenthol, hiervon frei 35,7—39,4 Proz., das übrige als Ester, und 8,8 - 9,6 Proz. Menthon. Linksmenthol bildet in Wasser wenig lösliche Kristalle von F 42° und Pfefferminzgeruch. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch erhält man nach BECKMANNS Vorschrift daraus leicht Menthon[7]). Mit P_2O_5 liefert Menthol Menthen, mit HJ Hexahydrocymol: BERKENHEIM[8]). Die mit Eisessig entstehende blaue Farbenreaktion [WELMANS[9])] beruht wohl auf Oxydationsvorgängen, und gelingt mit verschiedenen oxydierenden Mitteln. Die Konstitution von Menthol ist:

$$\begin{array}{c} CH{\cdot}CH_3 \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad CHOH \\ CH-CH=(CH_3)_2 \end{array}$$

Calaminthon, $C_{10}H_{16}O$ ein von GENVRESSE[10]) von Calamintha Nepeta angegebenes Keton; soll bei der Reduktion durch naszierenden Wasserstoff Menthol liefern.

Barosmaketon $C_{10}H_{18}O$ neben Rechtslimonen, Dipenten in den Blättern von Barosma betulinum und serratum, ist nach KONDAKOW und BACHTSCHIEW[11]) ein mentholartiges kristallisierbares Keton, welches bei der Reduktion Rechtsmenthol gibt. Nach seiner Konstitution:

1) E. BECKMANN u. H. EICKELBERG, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 418 (1896). — 2) BARBIER u. BOUVEAULT, Compt. rend., Tome CXXII, p. 737 (1896). — 3) ARTH, Ann. chim. phys. (6), Tome VII, p. 433 (1886); O. MANASSE u. RUPE, Ber. chem. Ges., Bd. XXVII, p. 1818 (1897); N. SPERANSKI, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 1221; MARKOWNIKOFF, ibid., 1903, Bd. II, p. 287. — 4) EINHORN u. KLAGES, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 3793 (1901); A. HALLER u. C. MARTINE, Compt. rend., Tome CXL, p. 130 (1905). — 5) POWER u. KLEBER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXII, p. 649 (1895). — 6) E. CHARABOT, Bull. soc. chim. (3), Tome XIX, p. 117 (1898). — 7) E. BECKMANN, Lieb. Ann., Bd. CCL, p. 322; Verhandl. Naturforscher-Vers. Kassel, 1903, Bd. II (1), p. 110. — 8) A. BERKENHEIM, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 686 (1892); F. A. SIEKER u. KREMERS, Chem. Centr., 1892, Bd. II, p. 479; E. JÜNGER u. KLAGES, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 314 (1896). — 9) P. WELMANS, Pharm. Ztg., Bd. XLVI, p. 532, 591 (1901). — 10) P. GENVRESSE u. CHAPLAY, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 387 (1903). — 11) J. KONDAKOW u. N. BACHTSCHIEW, Journ. prakt. Chem., Bd. LXIII, p. 49 (1901).

```
        CH – CH = (CH3)2
   H2C       CO
   H2C       CH2
        CH·CH3
```

ist es vielleicht Rechtsmenthon?

Das von FLÜCKIGER[1]) aus den Barosmablättern angegebene Diosphenol ist nach BJALOBRZESKI[2]) ein Phenolaldehyd $C_9H_{14}(OH)(COH)$; nach KONDAKOW[3]) hat es die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_2$ oder $C_{10}H_{18}O_2$, gibt bei der Reduktion mit Na inaktives Menthol, mit Phosphor und JH Hexahydro-p-cymol und soll entweder der Konstitution:

```
      CH·CH3                          CH·CH3
 H2C        CH2                  H2C        CH2
 H2C        CHOH       oder      H2C        CHOH        entsprechen.
      CH · CH< CH3                    C · CH< CH3
               COH                            COH
```

V. Cineol.

Cineol $C_{10}H_{18}O$ ist ein äußerst verbreiteter Sekretbestandteil, den WALLACH und BRASS[4]) 1884 aus Artemisia Cina ganz rein darstellten, und welcher wie WALLACH, JAHNS und andere[5]) nachwiesen, mit vielen früher unterschiedenen Terpenen identisch ist. So mit dem Cajeputol, Eucalyptol und anderen. Von Fundorten des Cineols seien angeführt[6]) die Sekrete von Eucalyptus globulus, Melaleuca (66 Proz. Cineol), Myrtus Cheken, von Lavandula spica, Rosmarinus, Salvia, von Laurus nobilis, Daucus Carota, von Zingiber, Curcuma Zedoaria, Alpinia. Cineol kann scharf nachgewiesen werden durch die Jodolprobe von HIRSCHSOHN[7]). Cineolhaltige Proben lösen das Jodol zunächst in größerer Menge auf, wenn man schwach erwärmt, dann scheidet sich aber eine Jodolverbindung des Cineols als graugrüner kristallinischer in Alkohol löslicher Niederschlag aus. WALLACH und GILDEMEISTER[8]) verwendeten zur Identifizierung das Cineolhydrobromid $C_{10}H_{18}(OH)Br$. Reines Cineol ist eine kampferartig riechende optisch inaktive Flüssigkeit von Kp. 177°. Cineol steht, wie WALLACH nachgewiesen hat, mit vielen Terpenen in chemischer Beziehung. Es entsteht aus Terpinhydrat und Terpineol beim Kochen mit Säuren; Cineol liefert ferner bei Einwirkung alkoholischer H_2SO_4 Terpinen und Terpinolen; Bromwasserstoff und Eisessig läßt aus Cineol cis-Dipentenbromhydrat entstehen. Mit $KMnO_4$ oxydiert gibt Cineol die Cineolsäure $C_{10}H_{16}O_5$, für welche das in siedendem Wasser unlösliche Kalksalz

1) FLÜCKIGER, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 2088 (1880); Just bot. Jahresber., 1880, Bd. I, p. 420. Ferner MAISCH, Amer. journ. pharm., Vol. LIII, p. 331 (1881); Y. SHIMOYAMA, Arch. Pharm., Bd. CCXXVI, p. 403 (1888). — 2) BJALOBRZESKI, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 551. — 3) KONDAKOW, Journ. prakt. Chem., 1896, p. 433; Bd. LXIII, p. 49 (1901). — 4) WALLACH u. W. BRASS, Lieb. Ann., Bd. CCXXV, p. 291 (1884); Bd. CCXXXIX, p. 22. — 5) WALLACH, l. c.; E. JAHNS, Arch. Pharm., Bd. CCXXIII, p. 53 (1885). — 6) FAUST u. HOMEYER, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 63 (1874); POEHL, Chem. Centr., 1877, p. 791; VOIRY u. BOUCHARDAT, Compt. rend., Tome CVI, p. 551, 1419, 1538 (1890); LANDSBERG, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 85 (1890); WEBER, Lieb. Ann., Bd. CCXXXVIII, p. 90; WALLACH, ibid., Bd. CCLII, p. 94; JAHNS, Arch. Pharm., Bd. CCXXVII, p. 174. UMNEY u. BENNETT, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 821. — 7) ED. HIRSCHSOHN, Chem. Centr., 1893, Bd. I, p. 503. — 8) WALLACH u. GILDEMEISTER, Lieb. Ann., Bd. CCXLVI, p. 268 (1888); Bd. CCLVIII, p. 319 (1890).

charakteristisch ist. Das Cineolsäureanhydrid liefert in der trockenen Destillation Methylheptenon, CO_2 und CO. Der Cineolsauerstoff ist weder Keton-O noch Hydroxyl-O noch Aldehyd-O, sondern ist in Äthylenoxydartiger Bindung anzunehmen. Cineol ist wegen der Beziehung zu Terpin:

```
  CH3·C ——O                      Cineolsäure
 H2C/  \CH2  |               CH3—C———— O
 H2C    CH2  |           HOOC/  \CH2    |
  CH ———C<CH3            HOOC\  /CH2    |
          CH3                 CH ———C<CH3
                                       CH3
 Cineolsäureanhydrid          Methylheptenon
                                  CH3
  CH3—C ———O                      |
   /OC  \CH2  |                   CO
 O        |   |                     \CH2
   \OC  /CH2  |                      |
    CH ———C                         /CH2
         / \                      CH
      CH3   CH3                   ||
                                  C<CH3
                                     CH3
```

Beziehungen zu den aliphatischen Terpenen finden sich somit in allen Gruppen der natürlichen Cykloterpene. Eudesmol $C_{10}H_{16}O$ von BAKER und SMITH[1]) für das Öl aus den Blättern vieler australischer Eucalyptusarten angegeben, besonders von Eu. macrorrhyncha, bildet Nadeln von F 80°; soll bei der Oxydation mit HNO_3 i-Camphoronsäure ergeben. Die erwähnten Autoren halten es für ein Zwischenprodukt bei der Bildung des Cineols in den Blättern. Eudesmiasäure $C_{13}H_{17}\cdot COOH$ ist durch SMITH für Eucal. aggregata angegeben. Eine cineolartige Bindung des Sauerstoffes soll auch in dem von THOMS und BECKSTROEM[2]) beschriebenen Calameon $C_{15}H_{26}O_2$ des Acorusöls anzunehmen sein.

B. Sesquiterpene.

Die Kenntnisse von den Sesquiterpenkohlenwasserstoffen $C_{15}H_{24}$ und ihren Derivaten sind um sehr vieles geringer, als der Einblick, welcher sich bereits in das Gebiet der eigentlichen Terpene eröffnet hat. Die Abscheidung der Gruppe der Terpene $C_{15}H_{24}$ von den eigentlichen Terpenen $C_{10}H_{16}$ verdanken wir WALLACH, ebenso die Aufstellung der ersten leitenden Forschungsprinzipien[3]). Sesquiterpenkohlenwasserstoffe und Sesquiterpenalkohole sind ungemein häufige Bestandteile der pflanzlichen Sekrete, und man hat in neuerer Zeit bei der Untersuchung zahlreicher ätherischer Öle eine große Menge verschiedener Sesquiterpene beschrieben. Doch hat schon WALLACH, später SCHREINER[4]) konstatiert, daß sich im Laufe der fortschreitenden Bearbeitung dieser Terpengruppe die Zahl der zu unterscheidenden Vertreter sehr erheblich vermindern dürfte.

1) BAKER, SMITH, Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 907; 1901, Bd. I, p. 1007. — 2) H. THOMS u. BECKSTROEM, Ber. chem. Ges., Bd. XXXV, p. 3195 (1902). — 3) O. WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCLXXI, p. 285 (1892). — 4) O. SCHREINER, Pharm. Archives, Tome VI (1903); Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 1226.

Nach SEMMLER[1]) haben wir in den Sesquiterpenen wahrscheinlich substituierte Hydronaphtalinderivate vor uns, ganz ähnlich wie die eigentlichen Terpene Hydrocymolderivate darstellen. Von dem ungesättigten Kohlenwasserstoff C_5H_8, dem Isopren, lassen sich sowohl die eigentlichen wie die Sesquiterpene ableiten:

```
Isopren:     Di-Isopren         Tri-Isopren
             (Limonen)          (Sesquiterpen)

CH3 CH2      CH3 CH2        CH3 CH2  C·CH3                         CH3 CH2
   \ /           \ /           \      \                               \ /
    C             C            CH  CH   CH2          oder              C
    |             |             |   |              seltener:           |
    CH            CH            CH  CH2                                CH
                 /  \                                                /    \
 CH2        H2C      CH2     H2C     CH                           H2C      CH2
            HC       CH2     HC      CH2                          HC       CH
                 \  /            \                                    C      CH2
                 C·CH3            C·CH3                           H2C        CH2
                                                                        \ /
                                                                         C   CH3
                                                                             CH3
```

oder der zweite Ring des Sesquiterpens ist offen:

```
         CH3 CH2 C·CH3
               \ /  \
        HC      C     CH2
        |       ||
        HC      CH2
     H2C   \   CH2
     HC        CH2
         C·CH3
```

In diesen Schemen kann natürlich eine Brückenbindung nach Art des Pinen oder Thujon ohne weiteres gedacht werden.

Nach SCHREINER können von den bisher aufgestellten Sesquiterpenkohlenwasserstoffen nur 6 als definitiv charakterisiert gelten: Kadinen, Caryophyllen, Humulen, Zingiberen, α- und β-Santalen und Cedren; die übrigen sind unzureichend gekannt und teilweise in ihrer Selbständigkeit fraglich.

Das Kadinen ist als weitverbreitetes Sesquiterpen mit zwei Doppelbindungen und Linksdrehung schon von WALLACH 1892 sichergestellt worden. Mit Kadinen identisch ist das „Cubeben", „Patchoulen", „Canangen". Als Fundorte[2]) von Kadinen sind bekannt die Nadeln von Picea excelsa, Pinus silvestris, Holz von Juniperus virginiana, Früchte von Jun. communis, Jun. Sabina, Piper nigrum und Cubeba, Piper Betle, Cinnamomum Camphora, Galbanum- und Asafoetidaharz, Boswellia Carteri, Pogostemon Patchouli, Paracotorinde, Cananga odo-

[1]) SEMMLER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 1038 (1903). — [2]) Lit.: E. SCHMIDT, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 188 (1877); OGLIALORO, ibid., Bd. VIII, p. 1357; WALLACH u. WALKER, Lieb. Ann., Bd. CCLXXI, p. 285 (1892); Bd. CCXXXVIII, p. 81 (1887); REYCHLER, Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 155; MAISCH, Amer. journ. pharm., 1884; BERTRAM u. GILDEMEISTER, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXIX, p. 349; BERTRAM u. WALBAUM, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 290; SEMMLER, ibid., Bd. CCXXIX, p. 17.

rata, Amorpha fruticosa[1]). In neuester Zeit wurde von GRIMAL und von DEUSSEN[2]) Rechtskadinen angegeben von Cedrus atlantica und „westindischem Sandelholzöl". Kadinen ist eine bei 274° siedende leicht verharzende Flüssigkeit; sie gibt ein kristallisierbares Dichlorhydrat[3]). Kadinenchloroformlösung mit einigen Tropfen konzentrierter H_2SO_4 geschüttelt wird grün, blau und rot gefärbt. In Eisessig gelöstes Kadinen gibt bei langsamem Zusatze von H_2SO_4 Blaufärbung.

Caryophyllen als Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$ mit einer Doppelbindung, rechtsdrehend, durch WALLACH und WALKER charakterisiert, ist bisher im Nelkenöl und im Copaivabalsam nachgewiesen. Seine Chemie wurde durch WALLACH und TUTTLE, SCHREINER und KREMERS[4]) weiter bearbeitet. Caryophyllen ist durch Oxydation leicht in einen Terpenalkohol $C_{15}H_{25}OH$ überzuführen. Derselbe gibt bei Behandlung mit wasserentziehenden Agentien nicht Caryophyllen, sondern das isomere Cloven.

Humulen, das besonders von CHAPMAN[5]) behandelte Sesquiterpen des Hopfens, ist nach FICHTER und KATZ[6]) auch identisch mit dem in Pappelknospensekret vorhandenen Sesquiterpen. Humulen hat Kp. 263°, zwei Doppelbindungen.

Cedren aus dem „Cedernholzöl" (Junip. virginiana) durch WALLACH und durch ROUSSET[7]) näher studiert, ist ein linksdrehendes Sesquiterpen von Kp. 131—132°. In seiner Begleitung findet sich das feste Cedrol, ein tertiärer Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$. Cedren wurde auch für Patchouliöl wahrscheinlich gemacht[8]).

Als Limen beschrieben BURGESS und PAGE[9]) ein angeblich neues Sesquiterpen von Kp. 262° aus Limettöl und Zitronenöl.

Zingiberen, der Hauptbestandteil des Ingweröls, ein durch SODEN und ROJAHN, und SCHREINER und KREMERS[10]) studiertes Sesquiterpen, linksdrehend, Kp. 270°, gibt ein Tetrabromid.

Santalen. Nach den Untersuchungen von v. SODEN und MÜLLER, GUERBET, CHAPMAN und BURGESS[11]) enthält das Öl aus dem Holze von Santalum album, ein Gemenge zweier Sesquiterpenalkohole $C_{15}H_{23}OH$ mit wenig verschiedenem Kp.: α- und β-Santalol, dann in etwas größerer Menge Sesquiterpenkohlenwasserstoffe α- und β-Santalen $C_{15}H_{24}$. Auch ein entsprechender Aldehyd „Santalal" und Santalensäure $C_{13}H_{19}O_2$ wurden als Begleitstoffe angegeben.

Die übrigen weniger sicher als selbständige Verbindungen erkannten Sesquiterpene und die Sesquiterpenalkohole seien noch kurz

1) V. PAVESI, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 224. — 2) GRIMAL, Compt. rend., Tome CXXXV, p. 1057 (1902); E. DEUSSEN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 149 (1900); Bd. CCXL, p. 288; Bd. CCXLI, p. 148. — 3) Vgl. CATHELINEAU u. HAUSER, Bull. soc. chim. (3), Tome XXV, p. 247, 931 (1901). — 4) WALLACH u. TUTTLE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXIX, p. 391 (1894); KREMERS, SCHREINER u. JAMES, Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 108; SCHREINER u. KREMERS, ibid., Bd. II, p. 943, 1119. — 5) A. C. CHAPMAN, Chem. News, Vol. LXX, p. 302 (1895); Vol. LXVIII, p. 97 (1893); Vol. LXXII, p. 47 (1895); Chem. Centr., 1898, Bd. II, p. 360. — 6) FR. FICHTER u. E. KATZ, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 3183 (1899). — 7) WALLACH, Lieb. Ann., Bd. CCLXXI, p. 299; L. ROUSSET, Bull. soc. chim. (3), Tome XVII, p. 485 (1897). — 8) H. v. SODEN u. W. ROJAHN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3353 (1904). — 9) H. E. BURGESS u. TH. H. PAGE, Journ. chem. soc. London, Vol. LXXXV, p. 414 (1904). — 10) v. SODEN u. W. ROJAHN, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 97; SCHREINER u. KREMERS, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 41. — 11) H. v. SODEN u. FR. MÜLLER, Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 1082; v. SODEN, Arch. Pharm. CCXXXVIII, p. 353 (1900); M. GUERBET, Bull. soc. chim. (3), Tome XXIII, p. 540 (1900); Compt. rend., Tome CXXX, p. 417, 1324; CHAPMAN u. BURGESS, Chem. News, Vol. LXXIV, p. 95 (1896); Proc. chem. soc., Vol. XVI, p. 204 (1900).

erwähnt. Vetiven $C_{15}H_{24}$ Kp. 135° und Vetivenol $C_{15}H_{26}O$, der zugehörige Alkohol, aus dem Vetiveröl (Andropogon), beschrieben von GENVRESSE und LANGLOIS [1]). Cannaben $C_{15}H_{24}$ nach VALENTE VIGNOLO u. a. [2]) ein im ätherischen Hanföl enthaltenes Sesquiterpen. Caparrapiol, Sesquiterpenalkohol Kp. 260°, Hauptbestandteil des Öles von Nectandra Caparrapi: TAPIA [3]). Galipen und Galipenalkohol, Hauptbestandteile des Öles aus der Rinde von Cusparia trifoliata: BECKURTS und TROEGER [4]). Das Öl der Rinde von Croton Eluteria Benn. enthält nach THOMS [5]) viel Sesquiterpen Kp. 260° und Sesquiterpenalkohol Kp. 280—290°. Amyrol repräsentiert nach SODEN [6]) wahrscheinlich ein Gemisch zweier Terpenalkohole $C_{15}H_{25}OH$ und $C_{15}H_{23}OH$: in dem Öle aus Amyris balsamifera L. („westindisches Sandelholzöl"). Guajol $C_{15}H_{25}OH$, Terpenalkohol aus dem Holze der Michelia Champaca L. (Magnoliaceae) und des Guajacum officinale [WALLACH und TUTTLE, SCHIMMEL, GADAMER [7])]: identisch mit „Champacol". Gibt mit wasserentziehenden Mitteln (P_2O_5, Cl_2Zn) lebhafte Blaufärbung; ein fester Stoff, F 91°. Aromadendren ein Sesquiterpen Kp. 260—265° aus Eucalyptusölen: SMITH [8]); Eucalyptus hemiphloia soll einen Aldehyd: Aromadendral enthalten, welcher vielleicht zum Cineol in Beziehung steht. Ledol, Ledumkampfer, der Sesquiterpenalkohol aus den Blättern von Ledum palustre, $C_{15}H_{26}O$, F 105°, schwach rechtsdrehend, ein tertiärer Alkohol, welcher bei Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und beim Erwärmen mit verdünnter H_2SO_4 Leden $C_{15}H_{24}$ gibt: HJELT, RIZZA [9]). Aralien $C_{15}H_{24}$ Kp. 270° schwach linksdrehend neben etwas Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$ in Aralia nudicaulis: ALPERS [10]). Patchoulialkohol des ätherischen Öls von Pogostemon Patchouli, studiert von WALLACH und von GADAMER [11]) $C_{15}H_{25}OH$, wahrscheinlich ein tertiärer Alkohol, fest, F 56°; geht sehr leicht durch Wasserabspaltung in den Kohlenwasserstoff Patchoulen (wahrscheinlich ein Polymeres von $C_{15}H_{24}$) über. Als Farnesol wurde ein Sesquiterpenalkohol von verschiedenen Blütenölen (Tilia, Acacia, Rosa) angegeben [12]). Kessylalkohol, ein als Essigsäureester im japanischen Valerianaöl vorkommender Sesquiterpenalkohol: BERTRAM und GILDEMEISTER [13]). Atractylol $C_{15}H_{26}O$, Kristalle von F 59°, ein optisch inaktiver tertiärer Sesquiterpenalkohol aus der Wurzel von Atractylis ovata Thunb. (5—10 Proz.): GADAMER und AMENOMIYA [11]). Gibt mit $KHSO_4$ erhitzt das Sesquiterpen $C_{15}H_{24}$, Atractylen. Nach SEMMLER [14]) enthält auch die Wurzel von Carlina acaulis ein

---

1) P. GENVRESSE u. LANGLOIS, Compt. rend., Tome CXXXV, p. 1059 (1902). — 2) L. VALENTE, Gazz. chim. ital., Vol. X, p. 479 (1880); G. VIGNOLO, ibid., Vol. XXV, p. 110 (1895); Chem. Centr., 1894, Bd. I, p. 1157; WOOD, SPIVEY u. EASTERFIELD, Chem. News, Vol. LXXIII, p. 207 (1896). — 3) F. J. TAPIA, Bull. soc. chim. (3), Tome XIX, p. 638 (1898). — 4) H. BECKURTS u. J. TROEGER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXV, Heft 7 (1897), p. 634; Bd. CCXXVI, p. 392, 401 (1898). — 5) H. THOMS, Chem.-Ztg., 1899, Bd. XXIII, No. 79. — 6) H. v. SODEN u. W. ROJAHN, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 1274; v. SODEN, ibid., Bd. I, p. 858. — 7) WALLACH u. TUTTLE, Lieb. Ann., Bd. CCLXXIX, p. 391 (1894); SCHIMMEL, Berichte 1892 u. 1893; GADAMER u. AMENOMIYA, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 22 (1903). — 8) H. G. SMITH, Chem. News, Vol. LXXXV, p. 3 (1902); SCHIMMEL, Bericht Oktober 1901. — 9) E. HJELT u. COLLAN, Ber. chem. Ges., Bd. XV, p. 2500 (1882); Bd. XXVIII, p. 3087 (1896); RIZZA, ibid., Bd. XVI, p. 2311 (1883); Bd. XX, p. 562 (1887). — 10) W. C. ALPERS, Chem. Centr., 1899, Bd. II, p. 623. — 11) WALLACH u. TUTTLE, l. c.; GADAMER u. AMENOMIYA, l. c. — 12) HAARMANN u. REIMER, Chem. Centr., 1904, Bd. I, p. 975, 1507; H. v. SODEN u. W. TREFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1095 (1904). — 13) BERTRAM u. GILDEMEISTER, Arch. Pharm., Bd. CCXXVIII, p. 483 (1890). — 14) SEMMLER, Chem.-

Sesquiterpen. Vielleicht gehört auch das von LUNGE und STEINKAULER[1]) von den Nadeln der Sequoja gigantea beschriebene Sequojen $C_{13}H_{10}$ (?) zu den Sesquiterpenen.

Spilanthen $C_{15}H_{30}$ aus Spilanthes oleracea, Kp. 220—225° [E. GERBER[2])].

C. Polyterpene.

Von höheren Terpenen ist noch sehr wenig bekannt. Das Amyrin, die kristallinische Substanz, welche nach Auswaschen von Elemiharz mit Alkohol zurückbleibt, besteht nach VESTERBERG[3]) aus einem Gemenge zweier isomerer Triterpenalkohole $C_{30}H_{49}OH$; man kann das α- und β-Amyrin durch ihre Acetylester trennen: α-Amyrin, die überwiegende Verbindung hat F 181°, β-Amyrin F 193° und ist in Alkohol schwerer löslich. Beide Amyrine sind rechtsdrehend. Sie geben die LIEBERMANNsche Cholestolprobe; bei der Oxydation entsteht ein Keton oder Aldehyd. Anthemen aus den Blüten von Anthemis nobilis, F 63° ist nach NAUDIN[4]) ein Terpen $C_{18}H_{36}$. Sugiol nannte KIMOTO[5]) ein Terpen aus dem Holze von Cryptomeria japonica, der Zusammensetzung $C_{30}H_{48}O$. Im Anschlusse an die Terpene sei auch noch das Urson, von Arctostaphylos uva ursi schon längere Zeit bekannt, in neuerer Zeit von GINTL[6]) studiert, erwähnt. Die Substanz $(C_{10}H_{16}O)_3$ gibt die LIEBERMANNsche Cholestolprobe, nach HIRSCHSOHN[7]) auch beim Erhitzen mit Trichloressigsäure und HCl eine violette Färbung; mit Zinkstaub erhitzt liefert Urson anscheinend Sesquiterpen. Vielleicht ist das Urson aufzufassen als eine Verbindung

$$O \begin{matrix} C_{15}H_{23} \cdot (OH) \\ C_{15}H_{24} \end{matrix} O$$

§ 7.

Die Harzsubstanzen.

In den flüssigen Sekretbestandteilen gelöst finden sich zahlreiche Stoffe, welche nach Abdestillieren des Lösungsmittels, oder auch beim natürlichen Eintrocknen an der Oberfläche der Pflanzenorgane ausgetretener Sekretmassen als amorphe gefärbte Substanzgemische, seltener als kristallinische Massen zurückbleiben. Diese im ganzen noch sehr unzureichend bekannten Stoffe werden meist als „Harze“ zusammengefaßt. Sie sind großenteils sicher im normalen Stoffwechsel erzeugte Substanzen, was hinsichtlich der Coniferenharzsäuren und anderen wohl außer Zweifel steht, zum Teil werden sie, wie aus den Untersuchungen von TSCHIRCH über verschiedene Sekrete und deren Bildung hervorgeht, und wie die interessante chemische Bearbeitung der „Überwallungsharze“ der Coniferen durch BAMBERGER gezeigt hat, in bestimmter charakteristischer Zusammensetzung erst nach Verwundungen

Ztg., 1889, p. 1185; GADAMER, l. c. Betulol, ein wahrscheinlich primärer Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{23} \cdot OH$, als Acetat im ätherischen Birkenknospenöl: H. v. SODEN u. FR. ELZE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1636 (1905).

1) G. LUNGE u. TH. STEINKAULER, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 1656 (1880); Bd. XIV, p. 2202 (1881). — 2) EM. GERBER, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 270 (1903). — 3) VESTERBERG, Ber. chem. Ges., Bd. XX, p. 1242; Bd. XXIII, p. 3186; Bd. XXIV, p. 3834, 3836. — 4) L. NAUDIN, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 331 (1884). — 5) C. KIMOTO, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 382. — 6) W. H. GINTL, Monatshefte Chem., Bd. XIV, p. 255 (1893). — 7) E. HIRSCHSOHN, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 1026.

produziert. Schließlich entstehen viele Stoffe, die derzeit noch in den Bereich der Harze fallen, sicher postmortal durch Polymerisierung von Terpenen, wobei besonders Sesquiterpene eine Rolle zu spielen scheinen. Die geschichtliche Entwicklung der physiologischen Chemie der Harze hat TSCHIRCH in seiner großen Monographie der Harze [1]) ausführlich dargelegt. VIGENERUS stellte zu Ende des 16. Jahrhunderts aus dem Benzoëharz durch Sublimation die Benzoësäure dar. Bemerkenswert ist die Auffindung der Pikrinsäure als Produkt der Einwirkung von HNO_3 auf Harze durch LICHTENSTEIN 1799 [2]). HATCHETT [3]) machte schon auf die gerbstoffartigen Bestandteile vieler Harze aufmerksam. Mit den Harzen befaßten sich sodann BRACONNOT, GAY-LUSSAC und THÉNARD [4]), welche viele Elementaranalysen ausführten; vor allem sind jedoch die zahlreichen schönen Untersuchungen von UNVERDORBEN [5]) zu erwähnen, welche für die Harzchemie gesicherte Grundlagen schufen. HLASIWETZ und BARTH [6]) führten die wichtige Methode der Kalischmelze ein, welche bis heute große Bedeutung zur Erforschung der Konstitution der Harze besitzt, und CIAMICIAN [7]) zeigte, daß die Reduktion mit Zinkstaub bei der Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Harzen wichtige Dienste leistet. Im einzelnen wird noch darzulegen sein, wie sich durch die Arbeiten von LIEBERMANN, VESTERBERG, WALLACH [8]) die ersten Kenntnisse von den Beziehungen zwischen Harzen und Terpenen Bahn brachen, und welchen Grund wir haben, auch zwischen Phytosterinen und Harzen gewisse Verwandtschaften anzunehmen. Schon BERZELIUS [9]) hatte die Ähnlichkeit der Zusammensetzung von Burseraceenharzen und Cholesterin hervorgehoben. Das Hauptmoment im Vergleich der Harze und Cholesterine liegt aber derzeit noch in der Ähnlichkeit einer Reihe von Farbenreaktionen. Von diesen zählt TSCHIRCH [10]) auf: die LIEBERMANNsche Probe, die SALKOWSKI-HESSEsche Reaktion, die Proben nach MACH und TSCHUGAEFF (Näheres über diese Reaktionen vgl. Bd. I, p. 164) und die Reaktion nach HIRSCHSOHN (Violettfärbung mit Trichloressigsäure und HCl).

KREMEL, sowie v. SCHMIDT und ERBEN [11]) haben zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß die Harze Gemenge von Harzsäuren, Estern und neutralen Stoffen darzustellen pflegen. Man kann daher zur Charakteristik der Harze auch die „Säurezahl", d. h. die zur Neutralisation der Alkoholharzlösung pro 1 g verbrauchte Zahl mg NaOH, ferner die „Esterzahl": die nach Zerlegung der Ester durch Kochen der Lösung erforderliche Alkalimenge verwenden; die Summe beider

1) TSCHIRCH, Die Harze, 1900. Auch auf die schöne Darstellung der Harzchemie aus der Feder BAMBERGERS in WIESNER, Rohstoffe des Pflanzenreiches, 2. Aufl., Bd. I, sei verwiesen. — 2) LICHTENSTEIN, Crells Ann., 1799, p. 242. — 3) HATCHETT, Gehlens Journ. Chem., Bd. I (1806), p. 545. — 4) H. BRACONNOT, Ann. chim., Tome LXVIII, p. 19 (1808); GAY LUSSAC u. THÉNARD, ibid., Tome LXXIV (1810). — 5) O. UNVERDORBEN, Pogg. Ann., Bd. XI, p. 27, 230 (1827); Bd. VII, p. 311 (1826); Berzelius' Jahresber., Bd. VII, p. 238 (1828); Bd. VIII, p. 261 (1829); BERZELIUS, Pogg. Ann., Bd. X, p. 252 (1827); JOHNSTON, Journ. prakt. Chem., Bd. XXVI, p. 145 (1842); Berzelius' Jahresber., Bd. XXI, p. 369 (1842). — 6) HLASIWETZ u. BARTH, Lieb. Ann., Bd. CXXXIV, p. 265 (1865). Vgl. auch HLASIWETZ u. WIESNER, Gummiarten u. Harze (1869), p. 70. — 7) CIAMICIAN, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 1344 (1878). — 8) LIEBERMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, p. 1884 (1884); HALLER, ibid., Bd. XVIII, p. 2165 (1885); TH. WEYL, Chem. Centr., 1886, p. 881. — 9) BERZELIUS, Jahresber., Bd. XVI, p. 256 (1837). — 10) A. TSCHIRCH u. M. KOCH, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 202 (1902). — 11) A. KREMEL, Dingl. polytechn. Journ., Bd. CCLXI, p. 494 (1886); M. VON SCHMIDT u. F. ERBEN, Monatshefte Chem., 1886, p. 655.

Zahlen stellt die „Verseifungszahl" vor. Bestimmungen in diesen Richtungen haben später besonders DIETERICH, RUDLING[1]) und andere Chemiker vorgenommen, doch hat es sich herausgestellt, daß die Verseifung durchaus nicht immer glatt und leicht vollständig verläuft. Auch die Acetylierung und Methoxylbestimmung spielen bei der Harzuntersuchung eine wichtige Rolle. Die Harzsubstanzen sind in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Äther etc.; die ätherische Lösung verändert sich oft rasch am Lichte. In verdünnten Alkalien sind die Bestandteile der Harze meist leicht löslich und werden bei Neutralisation wieder flockig gefällt. Kristallinisch ist bereits eine größere Reihe von Harzbestandteilen, besonders Säuren, dargestellt. Die Harze sind wie die Terpene sauerstoffarme, oft sauerstofffreie Verbindungen. Die Spuren von Stickstoff, die GORDOKOW[2]) in vielen Harzen fand, dürften kaum einen Anteil an der Konstitution der Harzbestandteile haben.

TSCHIRCH hat sich seit 1894 bemüht, wissenschaftliche Einteilungsprinzipien bei den verschiedenen Stoffen der Harze zur Geltung zu bringen. Er faßt die Harzbestandteile mit saurem Charakter als „Resinolsäuren" zusammen. Eine Reihe von Harzen, (Coniferen, Caesalpinioideae) können wegen des hervorragenden Gehaltes an Harzsäuren direkt als Resinolsäureharze bezeichnet werden[3]). Nach der Hydrolyse sind in Harzen sehr häufig alkoholartige Stoffe von gerbstoffartigem Charakter nachweisbar, welche in den natürlichen Harzen als Ester anzunehmen sind. TSCHIRCH nennt sie „Resinotannole", die Ester „Resine". Die in Alkali unlöslichen Harzbestandteile faßt TSCHIRCH als „Resene" zusammen.

I. Resinole (Harzalkohole) und Resinotannole.

Die Resinotannole sind gefärbte aromatische phenolartige Verbindungen von gerbstoffähnlichem Charakter. Vielleicht handelt es sich um eine Klasse verwandter Stoffe. Viele haben in ihrer Formel C_6 oder ein Vielfaches von C_6; sie sind alle viel kohlenstoffreicher als die Gerbstoffe. Die Ester (Tannolresine) lassen sich in geschmolzenem Zustande zu glänzenden Fäden ausziehen. Die Resinole haben Beziehungen zu den Terpenen; das Amyrin gehört zu den Triterpenen und ist ein Resinol. Andererseits bestehen Beziehungen zu den Phytosterinen. Die meisten Vertreter der Resinole sind erst von TSCHIRCH und dessen Schülern beschrieben worden. Sie seien in ihren wichtigsten Eigentümlichkeiten im folgenden kurz namhaft gemacht.

Im Benzoëharz fanden TSCHIRCH und LÜDY[4]) zwei Harzalkohole: Benzoresinol $C_{16}H_{26}O_2$, kristallinisch, gibt Phytosterinreaktionen; Benzoresinotannol, amorph, Gerbstoffcharakter, gibt in der Kalischmelze Protokatechusäure. Das Sumatra-Benzoëharz besteht zur Hauptsache aus den Zimtsäureestern dieser Stoffe, überwiegend aber aus dem Tannolester. In der Siambenzoë sind die Resinole als Benzoësäureester zugegen, und zwar ist auch hier das Tannolbenzoat Hauptbestandteil. — Im Perubalsam fanden TSCHIRCH und TROG[5]) außer Benzoësäurebenzylester, etwas Zimtsäurebenzylester, freier Zimtsäure und Vanillin das Peru-

1) K. DIETERICH, Ber. pharm. Ges., Bd. VI, p. 125 (1896); ibid., Bd. CCXLVII, p. 305; A. RUDLING, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 1098; BEDDIES, ibid. — 2) GORDOKOW, Just botan. Jahresber., 1900, Bd. II, p. 21. Auch KANDELAKI, ibid., p. 43. — 3) Vgl. TSCHIRCH, Pharm. Ztg., Bd. XLIV, p. 684 (1899). — 4) TSCHIRCH u. F. LÜDY, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 43, 461, 500 (1893). — 5) TSCHIRCH u. H. TROG, ibid., Bd. CCXXXII, p. 70 (1894).

resinotannol, amorph, als Cinnamylester. Ein Resinol $C_{48}H_{68}O_{10}$ isolierten TSCHIRCH und GERMANN[1]) aus den Hülsen von Myroxylon Pereirae: Myroxol. Als Peruviol $C_{13}H_{22}O$ beschrieb THOMS[2]) einen alkoholartigen Bestandteil des Perubalsams. Im Tolubalsam fanden TSCHIRCH und OBERLÄNDER[3]) den Zimtsäureester des Toluresinotannol, welches vielleicht ein Homologon des Perutannols darstellt. Im Harz von Xanthorrhoea gab TSCHIRCH und HILDEBRAND[4]) das an p-Cumarsäure gebundene Xanthoresinotannol (im gelben Akaroidharz) und das Erythroresinotannol im roten Akaroidharz an; beide Tannole sind in der Zusammensetzung verwandt. — Dracoresinotannol als Benzoat im Palmendrachenblut: TSCHIRCH und K. DIETERICH[5]); vielleicht ist ein Benzoylessigsäureester dieses Tannols vorhanden. Aloresinotannol an Zimtsäure gebunden im Aloëharz: TSCHIRCH und PEDERSEN[6]): $C_{22}H_{26}O_6$. Storesinol der von v. MILLER[7]) entdeckte Harzalkokol aus dem Liquidambarrindensekret, später von TSCHIRCH und VAN ITALLIE[8]) untersucht; $C_{16}H_{26}O_2$, F 156°, kristallisierbar; liefert die Cholestolprobe sowie die Reaktion nach SALKOWSKI-HESSE. Bei der Zinkstaubdestillation entstehen Phenol, Benzol, Toluol. Ammoresinotannol aus dem Ammoniakgummi, untersucht von LUZ und TSCHIRCH[9]) dürfte als Salicylsäureester vorkommen. Zusammensetzung $C_{18}H_{29}O_2(OH)$, gibt Gerbstoffreaktionen und eine violettrote Färbung mit Natriumhypobromit [PLUGGE[10])]. Isomer mit diesem Resinotannol ist das Galbaresinotannol aus Galbanumharz: TSCHIRCH und CONRADY[11]), wahrscheinlich als Umbelliferonester vorhanden; bei der Oxydation gibt es Kampfersäure und Camphoronsäure; mit P_2O_5 destilliert einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{20}$. Sagaresinotannol als Umbelliferonester im Sagapenharz: $C_{24}H_{27}O_4(OH)$ TSCHIRCH und HOHENADEL[12]). Asaresinotannol in Asa foetida als Ferulasäureester: TSCHIRCH und POLASEK[13]): $C_{24}H_{33}O_4(OH)$. Oporesinotannol im Umbelliferenopoponax, vielleicht ebenfalls als Ferulasäureester; isomer mit Siaresinotannol $C_{12}H_{13}O_2(OH)$: TSCHIRCH und KNITL[14]). Panaresinotannol aus dem Harze von Balsamodendron Kafal (Burseraceenopoponax) $C_{34}H_{50}O_8$, gemeinsam mit einem cholesterinartigen Stoff $C_{28}H_{48}O$, dem Chironol: TSCHIRCH und BAUR[15]). Nach TSCHIRCH[16]) kommen ferner in dem von Dipterocarpusarten stammenden Gurjunbalsam Resinole vor, wozu die von FLÜCKIGER und BRIX[17]) in diesem Sekrete gefundenen Substanzen

1) TSCHIRCH u. GERMANN, Arch. Pharm., 1896, Heft 9, Bd. CCXXXIV. — 2) H. THOMS, ibid., Bd. CCXXXVII, p. 271 (1899). — 3) TSCHIRCH u. P. OBERLÄNDER, ibid., Bd. CCXXXII, p. 559 (1894). — 4) TSCHIRCH u. K. HILDEBRAND, ibid., Bd. CCXXXIV, p. 703 (1896). — 5) TSCHIRCH u. K. DIETERICH, ibid., Bd. CCXXXIV, Heft 6 (1896). Vgl. auch K. BÖTSCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXXII (II), p. 479 (1880). — 6) TSCHIRCH u. PEDERSEN, ibid., Bd. CCXXXVI, p. 200 (1898). — 7) W. v. MILLER, Lieb. Ann., Bd. CLXXXVIII, p. 184 (1877); Arch. Pharm., Bd. CCXX, p. 648 (1882); KÖRNER, Just bot. Jahresber., 1880, Bd. I, p. 396. — 8) L. VAN ITALLIE, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 553, 856. Vgl. auch TSCHIRCH, Die Harze, p. 205 (1900); Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 501, 532 (1902). — 9) H. LUZ u. TSCHIRCH, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIII, p. 540 (1895); G. GOLDSCHMIEDT, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 850 (1878); CIAMICIAN, ibid., Bd. XII, p. 1658 (1879). — 10) P. C. PLUGGE, Pharm. Centralhalle, Bd. XXV, p. 121 (1884). — 11) TSCHIRCH u. A. CONRADY, Arch. Pharm., Bd. CCXXXII, p. 98 (1894); A. KNITL, ibid., Bd. CCXXXVII, p. 269 (1899). — 12) TSCHIRCH u. HOHENADEL, ibid., Bd. CCXXXIII, p. 259 (1895). — 13) TSCHIRCH u. J. POLASEK, ibid., Bd. CCXXXV, p. 125 (1897). — 14) TSCHIRCH u. A. KNITL, ibid., Bd. CCXXXVII, p. 256 (1899). — 15) TSCHIRCH u. A. BAUR, ibid., Bd. CCXXXIII, p. 209 (1895). — 16) TSCHIRCH, Die Harze, p. 263; TSCHIRCH u. WEIL, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 372 (1903). — 17) FLÜCKIGER, Arch. Pharm., Bd. CCXII, p. 58 (1878); BRIX, Monatshefte Chem., Bd. II, p. 516.

gehören. Succinoresinol $(C_{12}H_{20}O)x$ bildet als Bernsteinsäureester nach TSCHIRCH und AWENG[1]) 70 Proz. des Bernsteins; es liefert in der Kalischmelze Fettsäuren.

Von besonderem Interesse in physiologischer Hinsicht sind die von BAMBERGER in den „Überwallungsharzen" verschiedener Coniferen gefundenen Resinole. Im Überwallungsharze der Fichte fand BAMBERGER[2]) ein Resinol, welches mit jenem von Pinus austriaca übereinstimmt und als Pinoresinol bezeichnet wurde. Das Uberwallungsharz von Fichte und Schwarzföhre läßt sich in ein ätherlösliches α-Harz und ein unlösliches β-Harz zerlegen. Das α-Harz besteht überwiegend aus dem Abietinsäureester des Pinoresinols und aus p-Cumarsäureester. Pinoresinol kristallisiert, ist $C_{19}H_{20}O_6$, enthält 2 OH- und 2 OCH_3-Gruppen, addiert 2 J, ist in H_2SO_4 mit intensiv roter Farbe löslich; bei der trockenen Destillation entstehen Guajakol, Kresol, Isoeugenol, vielleicht Propylpyrogallol-Methylester. Das β-Harz hat Tannoleigenschaften: Pinoresinotannol $C_{32}H_{36}O_6$. Im Überwallungsharz der Lärche fanden BAMBERGER und HERMANN[3]) ein anderes Resinol: Lariciresinol $C_{19}H_{22}O_6$; es enthält zwei alkoholische und zwei Phenolhydroxyle, zwei OCH_3-Gruppen, und dürfte ebenso wie das Pinoresinol einen Guajakolkern enthalten. Den Resinolen läßt sich vielleicht das Cannabinol aus dem Drüsensekret von Cannabis anreihen [FRÄNKEL, WOOD, SPIVEY und EASTERFIELD[4])], welches nach FRÄNKEL einen phenolartigen Stoff der Formel $C_{21}H_{30}O_2$ oder $OH \cdot C_{20}H_{28} \cdot COH$ darstellt.

II. Resene.

Die sehr wenig bekannten Substanzen, welche in diese Gruppe gezählt werden, sind fast nie kristallisierbar, sehr resistent gegen die chemischen Agentien; sie sind weder Ester noch Laktone, haben weder Phenol- noch Alkoholhydroxyl, noch Carboxyl; viele geben Phytosterinreaktionen und manche passen in die Reihe der Phytosterine hinein. Die Formeln sind noch unsicher. TSCHIRCH und seine Mitarbeiter haben eine Reihe solcher Substanzen beschrieben.

Abietoresen $C_{19}H_{30}O$, F 168°, bildet 12—16 Proz. des Terpentins von Abies pectinata: TSCHIRCH und WEIGEL[5]). Canadoresen $C_{21}H_{40}O$, F 170°, zu 12 Proz. im Canadabalsam: TSCHIRCH und BRÜNING[6]). Larixresen 15 Proz. des venetianischen Terpentins: TSCHIRCH und WEIGEL l. c. Kauroresen 12 Proz. des Harzes von Dammara australis: TSCHIRCH und NIEDERSTADT[7]). Silvoresen, F 60°, 20 Proz. des finnländischen Kiefernstammharzes: TSCHIRCH und NIEDERSTADT l. c. Bordoresen 6 Proz. im Terpentin von Pinus maritima: TSCHIRCH und BRÜNING[8]). Juro-

1) TSCHIRCH u. AWENG, Arch. Pharm., Bd. CCXXXII, p. 660 (1894). — 2) M. BAMBERGER, Monatshefte Chem., Bd. XII, p. 441 (1891); Bd. XV, p. 505 (1894); Bd. XVIII, p. 481 (1897); Bd. XXI, p. 949 (1900). — 3) BAMBERGER u. LANDSIEDL, Monatshefte Chem., Bd. XVIII, p. 481 (1897); Bd. XX, p. 647 (1899), 755; BAMBERGER u. VISCHNER, ibid., Bd. XXI, p. 564 (1900); H. HERMANN, ibid., Bd. XXIII, p. 1022 (1902); BAMBERGER u. RENEZEDER, ibid., Bd. XXIV, p. 209 (1903). — 4) S. FRÄNKEL, Arch. exp. Path., Bd. XLIX, p. 266 (1903); T. B. WOOD, SPIVEY u. EASTERFIELD, Journ. chem. soc., Vol. LXIX, p. 539 (1896); Proc. chem. soc., 1897—98, p. 153, 184; Journ. chem. soc., Vol. LXXV, p. 20 (1899). Über Cannabis noch KOBERT, Chemik.-Ztg., Bd. XVIII, p. 741, 119 (1895); ZAPSEN, Pharm. Post, 1895, p. 422 („Cannabindon"); WARDEN u. WADDELL, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, Ref. p. 120 (1885). — 5) TSCHIRCH u. WEIGEL, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 411 (1900). — 6) TSCHIRCH u. BRÜNING, ibid., p. 487. — 7) TSCHIRCH u. B. NIEDERSTADT, ibid., Bd. CCXXXIX, p. 161 (1901). — 8) TSCHIRCH u. BRÜNING, ibid., Bd. CCXXXVIII, p. 630 (1900).

resen $C_{21}H_{36}O$, F 170°, 12 Proz. im Fichtenterpentin: TSCHIRCH und BRÜNING l. c. Dracoalban $C_{20}H_{40}O_4$, weißes Resen aus Palmendrachenblut: TSCHIRCH und DIETERICH[1]); Dracoresen $C_{26}H_{44}O_2$, das gelbe Resen des Drachenblutes. Panaxresene: im Harze von Balsamodendron Kafal kommen nach TSCHIRCH und BAUR[2]) zwei Resene $C_{32}H_{54}O_4$ und $C_{32}H_{54}O_5$ vor. Myrrharesene: Herabolresen $C_{26}H_{34}O_5$ aus der Herabolmyrrhe von Commiphora Myrrha Engl.; KÖHLER[3]); Bisabolresen $C_{29}H_{47}O_6$ aus der Bissa Bôl-Myrrhe von Commiphora erythraea Engl.: TSCHIRCH und TUCHOLKA[4]). Olibanoresen $(C_{14}H_{22}O)n$ im Weihrauch: TSCHIRCH und HALBEY[5]). Dammarresene aus Hopeaharz: TSCHIRCH und GLIMMANN[6]); ein alkohollösliches α-Resen, bildet 40 Proz. des Harzes; ein alkoholunlösliches und in Chloroform lösliches β-Resen 22,5 Proz. α-Resen ist $C_{11}H_{17}O$, β-Resen $C_{31}H_{52}O$. Dammarharz ist also vorwiegend aus Resenen zusammengesetzt. Doonaresen von VALENTA[7]) aus dem Harze von Doona zeylanica angegeben. Kopalresene beschrieben TSCHIRCH und STEPHAN[8]); das ätherlösliche α-Resen ist $C_{41}H_{68}O_4$, das unlösliche β-Resen: $C_{25}H_{38}O_4$. Beide zusammen betragen 3 Proz. des Harzes.

III. Resinolsäuren.

Die als Säuren zu bezeichnenden Harzbestandteile hält TSCHIRCH dadurch von den Resinolen auseinander, daß er alle aus Ätherlösung in Sodalösung übergehenden Substanzen als Resinolsäuren zusammenfaßt. Die Resinolsäuren scheinen vorwiegend Oxysäuren zu sein; sie sind sehr kohlenstoffreiche Substanzen.

Nach TSCHIRCHs Untersuchungen kommen in allen Sekreten mehrere Harzsäuren vor, in Begleitung von Resenen. Die Annahme, daß für das Sekret einer Pflanzenart bestimmte Harzsäuren unveränderliche chemische Merkmale bilden, läßt sich nach den neueren Forschungen nicht mehr aufrecht erhalten. Lehrreich war in dieser Hinsicht das Studium der Coniferenharze. Während man früher angenommen hatte, daß für das Galipotharz von Pinus maritima die Pimarsäure, für das Kolophonium die Abietinsäure charakteristisch sei, scheint es, besonders nach den Untersuchungen von DUCOMMUN[9]), als ob wesentlich andere Verhältnisse vorliegen würden, und Stamm, Wurzel etc. einer Coniferenart verschiedene Harzsäuren produzieren würden. So enthält das Stammsekret von Pinus Strobus viel Abietinsäure, von Picea excelsa nur sehr wenig; im Sekrete aus dem Stamme von Pinus silvestris fand sich Pimarsäure, im Wurzelharze Abietinsäure. Ganz abweichend sind, wie schon erwähnt, die Harze, welche nach Verwundungen als Überwallungsharze produziert werden, zusammengesetzt.

Von der Konstitution der Harzsäuren ist nur sehr wenig bekannt. Viele Resinolsäuren scheinen einander nahezustehen, so dürften Abietinsäure und Dextropimarsäure homologe Glieder einer Reihe sein. Die

1) TSCHIRCH u. K. DIETERICH, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, Heft 6 (1896). — 2) TSCHIRCH u. A. BAUR, ibid., Bd. CCXXXIII, p. 209 (1895). — 3) O. KÖHLER, ibid., Bd. CCXXVIII, p. 291 (1890). — 4) TSCHIRCH u. W. TUCHOLKA, ibid., Bd. CCXXXV, p. 289 (1897). — 5) TSCHIRCH u. HALBEY, ibid., Bd. CCXXXVI, p. 487 (1898). — 6) TSCHIRCH u. G. GLIMMANN, ibid., Bd. CCXXXIV, p. 587 (1896); B. GRAF, ibid., 1889, p. 97. — 7) E. VALENTA, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. C (IIb), p. 108 (1891). — 8) TSCHIRCH u. STEPHAN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 552 (1896). — 9) DUCOMMUN, Etude sur les acides cristall. des Abiétinées. Thèse Berne 1885.

Beziehungen zu den Phytosterinen treten bei den Harzsäuren weniger zutage, wie bei den Resinolen. Hingegen sind Beziehungen zu Polyterpenen kaum in Abrede zu stellen. Nach älteren Arbeiten von BRUYLANTS und von BISCHOFF und NASTVOGEL [1]) über das Entstehen von Diterpenkohlenwasserstoff bei der Destillation von Kolophonium, gelang es WALLACH und RHEINDORFF [2]), Pinen und Dipenten bei der Destillation von Kolophonium zu erhalten. Große Bedeutung dürfte ferner dem durch VESTERBERG [3]) geführten Nachweise zukommen, daß man beim Erhitzen von reiner Abietinsäure mit Schwefel das durch BAMBERGER und HOOKER [4]) genau bekannt gewordene Resen, einen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{18}$ aus der Phenanthrengruppe, erhält, dem die Konstitution

CH_3

C_3H_7

zukommt, und welches das 1-Methyl-4-Isopropyl-Phenanthren darstellt. Reten findet sich aber auch in Torflagern natürlich gebildet vor, und dürfte hier wohl aus Harzsäuren entstanden sein. Auch der Fichtelit [5]), welcher in fossilen Coniferenstämmen in Torflagern beobachtet wurde, ist ein Retenkohlenwasserstoff $C_{18}H_{32}$ von der Konstitution

H_2 H_2

H_2 H H_2

H

H_2 H H

H_2 CH_3

H

C_3H_7 H_2

H_2

Demnach ein vollständig hydriertes Reten. Vielleicht spielt eine retenartige Verbindung zweier Terpenkerne in der Konstitution der Harzsäuren eine wichtige Rolle.

Am besten bekannt sind die Harzsäuren aus den Coniferenharzen, wenigstens in einigen ihrer Vertreter, welche wir deswegen an die Spitze dieser Betrachtungen stellen wollen. Schon die älteren Chemiker arbeiteten erfolgreich über die Bestandteile der verschiedenen Kolophoniumsorten des Handels; BAUP [6]) beschrieb eine Abietinsäure und eine Pininsäure aus Fichtenharz und französischem Kolophonium (1826) und 1827 fand UNVERDORBEN [7]) die Silvinsäure im Kiefernharze auf; LAURENT [8]) ent-

1) BRUYLANTS, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 1463; Bd. XI, p. 448; C. A. BISCHOFF u. O. NASTVOGEL, ibid., Bd. XXIII, p. 1919 (1890). — 2) WALLACH u. TH. RHEINDORFF, Lieb. Ann., Bd. CCLXXI, p. 308 (1892). — 3) ALB. VESTERBERG, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 4200 (1903). — 4) BAMBERGER u. HOOKER, Lieb. Ann., Bd. CCXXIX, p. 102 (1885); M. FORTNER, Monatshefte Chem., Bd. XXV, p. 443 (1904). — 5) BROMEIS, Lieb. Ann., Bd. XXXVII, p. 304 (1841); CLARK, idid., Bd. CIII, p. 236 (1857); E. BAMBERGER u. L. STRASSER, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 3361 (1889); L. SPIEGEL, ibid., p. 3369. — 6) BAUP, Schweigg. Journ., Bd. XLVI, p. 375 (1826). — 7) O. UNVERDORBEN, Pogg. Ann., Bd. XI, p. 393 (1827). — 8) A. LAURENT, Ann. chim. phys. (2), Tome LXV, p. 324 (1837); (3), Tome XXII, p. 459 (1848).

deckte 1848 die Pimarsäure. Im Kiefernharz unterschied noch MALY[1]) zwei Säuren: Silvinsäure und Abietinsäure, wovon er die erstere als Umwandlungsprodukt der Abietinsäure ansah; doch haben spätere Forschungen gezeigt, daß MALYS Silvinsäure nur unreine Abietinsäure war, und die Silvinsäure älterer Chemiker mit MALYS Abietinsäure identisch ist [EMMERLING, LIEBERMANN[2])]. Infolgedessen ist der Harzsäure des Kiefernharzes, des deutschen und amerikanischen Kolophoniums der Name „Abietinsäure" verblieben. Daß aber unter Umständen auch andere Bestandteile im Kolophonium vorkommen, zeigt die Auffindung von Dextropimarsäure in einer Sorte amerikanischen Kolophoniums durch RIMBACH[3]).

Abietinsäure wurde in der Folge sehr oft untersucht, besonders ihre Abbauprodukte wurden viel studiert. Für die Herstellung möglichst reiner Abietinsäure waren die Arbeiten von H. MACH[4]) von großer Wichtigkeit. MACHS reinste Präparate schmolzen bei 153—4°, und entsprachen der Formel $C_{19}H_{28}O_2$, welche wohl als die genaueste angesehen werden kann. Abietinsäure gibt nach MACH die LIEBERMANNsche Cholestolprobe. CIAMICIAN[5]) unterwarf Abietinsäure der Zinkstaubdestillation und erhielt dabei Naphthalin, Methylnaphthalin, Methylanthrazen, Metaäthylmethylbenzol und Toluol. Die trockene Destillation des Kolophoniums besitzt eine ausgedehnte Literatur, auf die nicht näher eingegangen werden kann; es entstehen Terpene, Paraffinkohlenwasserstoffe, Fettsäuren, Benzolkohlenwasserstoffe[6]). Auf den wichtigen Befund VESTERBERGS über die Entstehung von Reten beim Erhitzen reiner Abietinsäure mit Schwefel wurde schon hingewiesen. Vielleicht haben wir in der Abietinsäure zwei nach Analogie des Retens verkettete Pinenkerne vor uns. TSCHIRCH[7]) hat die Konstitution der Abietinsäure allerdings in anderer Weise vom Reten abgeleitet. Eine weitere Abietinsäureformel haben EASTERFIELD und BAGLEY[8]) aufgestellt.

Abietinsäure ist eine einbasische Säure; man kennt von ihr saure und neutrale Salze. Nach Untersuchungen von TSCHIRCH und STUDER[9]) sind im amerikanischen Kolophonium drei isomere Abietinsäuren der MACHschen Formel enthalten, ziemlich in gleicher Menge. Vielleicht ist die Schwankung des Drehungsvermögens, welche bei MACHS Präparaten zu beobachten war, auf die Existenz von solchen Isomeren zu beziehen.

Pimarsäure, die Harzsäure aus dem Sekrete der Pinus maritima (Galipotharz, französisches Kolophonium), ist nach MACH von der Abietinsäure sicher verschieden. Die Benennung Pimarsäure stammt von LAURENT; früher war die Harzsäure aus französischem Kolophonium von UNVERDORBEN als Silvinsäure, von BAUP als Pininsäure beschrieben worden. LAURENT, welcher die Silvinsäure aus Straßburger Terpentin (CAILLIOT)

1) R. MALY, Lieb. Ann., Bd. CXXIX, p. 94; Bd. CXXXII, p. 249; Bd. CXLIX, p. 244. — 2) O. EMMERLING, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 1441 (1879); C. LIEBERMANN, ibid., Bd. XVII, p. 1884 (1884). — 3) E. RIMBACH, Ber. pharm. Ges., Bd. VI, p. 61 (1896). — 4) H. MACH, Monatshefte Chem., Bd. XIV, p. 186 (1894); Bd. XV, p. 627 (1895); FAHRION, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 420, vertritt hingegen die Formel $C_{20}H_{30}O_2$. — 5) G. CIAMICIAN, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 269 (1878). Vgl. auch EMMERLING, l. c., 1879. — 6) Vgl. u. a. KELBE, Ber. chem. Ges., Bd. XIII, p. 888; Bd. XIV, p. 1240 (1881); LIEBERMANN, l. c.; RENARD, Compt. rend., Tome XCI, p. 419 (1880); Tome XCII, p. 887 (1881); Tome XCIV, p. 727, 1652; Tome XCV, p. 141, 245, 1286 (1882). — 7) A. TSCHIRCH u. B. STUDER, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 523 (1903); TSCHIRCH, Journ. Pharm. Chim., 1. Nov. 1900. — 8) TH. H. EASTERFIELD u. G. BAGLEY, Journ. chem. soc., Vol. LXXXV, p. 1238 (1904). — 9) TSCHIRCH u. STUDER, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 495 (1903).

von der Galipotharzsäure erkannte, trug dem durch die Einführung der neuen Benennung Rechnung. CAILLIOT[1]) machte die wichtige Entdeckung, daß die Pimarsäure in eine Dextro- und Lävopimarsäure zu zerlegen sei; dies konnte später VESTERBERG[2]) bestätigen. Mit Hilfe der Natriumsalze ließ sich eine stark rechtsdrehende ($\alpha_D + 72{,}5^0$) Säure $C_{20}H_{30}O_2$ von F 210—11 ^{0}: Dextropimarsäure von der isomeren Lävopimarsäure, F 140—150, $\alpha_D - 272^0$, trennen. Die von CAILLIOT außerdem unterschiedene „Pyromarsäure" dürfte ein Gemenge beider Pimarsäuren gewesen sein. Nach den Formeln MACHS und VESTERBERGS dürften die Abietinsäure $C_{19}H_{28}O_2$ und die Pimarsäuren $C_{20}H_{30}O_2$ homologe Glieder einer Reihe von Harzsäuren darstellen. TSCHIRCH und seinen Mitarbeitern verdanken wir eine lange Reihe von Untersuchungen über die Harzsäuren der Pinus-, Picea-, Abies- und Larixarten, welche gezeigt haben, daß eine größere Anzahl von früher unbekannt gewesenen Harzsäuren hier vorkommt, und selbst eine und dieselbe Coniferenart ergab je nach dem geographischen Vorkommen differente Befunde. Für das Bordeauxterpentin fanden TSCHIRCH und BRÜNING[3]) 50 Proz. des Gesamtharzes, bestehend aus den amorphen α- und β-Pimarolsäuren $C_{18}H_{26}O_2$, wovon die α-Säure mit Blei fällbar ist, ferner die Pimarinsäure $C_{14}H_{22}O_2$ und optisch inaktive Pimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$. Im Terpentin von Pinus austriaca gaben TSCHIRSCH und G. SCHMIDT[4]) 25 Proz. der amorphen Laricopininsäure $C_{21}H_{30}O_3$ und 34 Proz. der kristallinischen Laricopinonsäure $C_{20}H_{28}O_4$ an. Im russischen weißen Pech, dessen Abstammung von Abies pichta (Fisch.) hergeleitet wird, fanden TSCHIRCH und KORITSCHONER[5]) als Hauptbestandteil α- und β-Beljiabietinolsäure $C_{16}H_{24}O_2$, durch alkoholische Bleiacetatlösung voneinander trennbar; 4—5 Proz. Beljiabieninsäure $C_{13}H_{20}O_2$; 3 Proz. kristallisierbare Beljiabietinsäure $C_{20}H_{30}O_2$. In Fichtenterpentin, welcher aus dem Schweizer Jura stammte, konnten TSCHIRCH und BRÜNING[6]) folgende Harzsäuren konstatieren: 2—3 Proz. Piceapimarinsäuren $C_{13}H_{20}O_2$ F 130—32 ^{0}, amorph, mit Ammonkarbonat extrahierbar; 1,5—2 Proz. Piceapimarsäure, kristallinisch, $C_{20}H_{30}O_2$, optisch inaktiv, mit Pimarsäure identisch; 50 Proz. α- und β-Piceapimarolsäure $C_{25}H_{44}O_2$, F 94—95 ^{0}, amorph, durch Bleifällung trennbar. Das Harz der siebenbürgischen Fichte, welches TSCHIRCH und KOCH[7]) untersuchten, zeigte hiervon bemerkenswerte Abweichungen; es enthielt: 3 Proz. Picipimarinsäure $C_{12}H_{20}O_2$, amorph, F 130—35 ^{0}, mit Ammonkarbonat extrahierbar; 2 Proz. Piceapimarsäure, mit Sodalösung extrahierbar, kristallisiert $C_{20}H_{30}O_2$, optisch inaktiv F 145 ^{0}; 47 Proz. α- und β-Picipimarolsäure $C_{18}H_{28}O_2$, amorph. Im „Straßburger Terpentin" aus den harzhaltigen Rindenbeulen von Abies pectinata unterschieden TSCHIRCH und WEIGEL[8]), demselben Untersuchungsgange folgend, folgende Harzsäuren: 8—10 Proz. amorphe Abieninsäure $C_{13}H_{20}O_2$; 2 Proz. kristallinische Abietolsäure, die der Abietinsäure nahesteht: $C_{20}H_{28}O_2$; α- und β-Abietinolsäure, 46—50 Proz. $C_{16}H_{24}O_2$, F bei 95 ^{0}. Im Canadabalsam von Abies balsamea ergaben sich folgende Harzsäuren [TSCHIRCH und BRÜNING[9])]; 13 Proz.

1) CAILLIOT, Ber. chem. Ges., Bd. VII, p. 486 (1874). — 2) A. VESTERBERG, ibid., Bd. XVIII, p. 3331 (1885); Bd. XIX, p. 2167 (1886); Bd. XX, p. 3248 (1887). Weitere Lit. über Pimarsäure bei TSCHIRCH, Die Harze, l. c. — 3) TSCHIRCH u. E. BRÜNING, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 630, 641 (1900). — 4) TSCHIRCH u. G. SCHMIDT, ibid., Bd. CCXLI, p. 570 (1903). — 5) TSCHIRCH u. F. KORITSCHONER, ibid., Bd. CCXL, p. 584 (1902); TSCHIRCH, ibid., Bd. CCXL, Heft 9. — 6) TSCHIRCH u. BRÜNING, ibid., Bd. CCXXXVIII, p. 616 (1900). — 7) TSCHIRCH u. M. KOCH, ibid., Bd. CCXL, p. 272 (1902). — 8) TSCHIRCH u. G. WEIGEL, ibid., Bd. CCXXXVIII, p. 411 (1900). — 9) TSCHIRCH u. BRÜNING, ibid., p. 487.

Canadinsäure in 1 Proz. $(NH_4)_2CO_3$ löslich, $C_{19}H_{34}O_2$, amorph, F 135°; 0,3 Proz. kristallinische Canadolsäure $C_{19}H_{28}O_2$, deren Lösung in Alkohol durch alkoholisches Bleiacetat zum Unterschiede von Abietinsäure nicht gefällt wird; 48—50 Proz. amorphe Canadinolsäure (α- und β-Säure) $C_{19}H_{30}O_2$. Im Lärchenterpentin gaben TSCHIRCH und WEIGEL[1]) an: 4—5 Proz. kristallinische Laricinolsäure $C_{20}H_{30}O_2$ und 60 Proz. amorphe α- und β-Larinolsäure $C_{18}H_{26}O_2$. Über die im Bernstein vorkommende Harzsäure, die an Borneol gebundene Succinoabietinsäure $C_{80}H_{120}O_5$, sind die Angaben von AWENG[2]) zu vergleichen.

Pimarsäure kommt nach HENRY[3]) auch in dem Sandarakharz von Callitris quadrivalvis vor, und es dürfte die Sandaracolsäure $C_{45}H_{66}O_7$ von TSCHIRCH und BALZER[4]) nach diesem Autor unreine Pimarsäure gewesen sein; einer zweiten Harzsäure aus Sandarak, der Callitrolsäure, gaben TSCHIRCH und BALZER die Formel $C_{80}H_{48}O_5$, HENRY $C_{65}H_{84}O_8$. Pimarsäure (Sandarakolsäure) ist der Hauptbestandteil dieses Harzes (85 Proz.). In dem Harz aus dem Kernholze von Dacrydium cupressinum fanden EASTERFIELD und ASTON[5]) eine kristallinische Säure $C_{16}H_{20}O_3$ als Hauptbestandteil (75 Proz.), die Rimusäure F 192—3°. Aus dem Stammharze von Podocarpus cupressina beschrieb OUDEMANS[6]) die Podokarpinsäure $C_6H_2(OH)(COOH)\cdot CH_3\cdot C_9H_{15}$, F 185°, rechtsdrehend; sie gibt schwache Cholestolreaktion. Im Harze von Dammara australis entdeckten TSCHIRCH und NIEDERSTADT[7]) folgende Harzsäuren: 1,5 Proz. kristallinische Kaurinsäure $C_{10}H_{16}O_2$, F 192°, der Podokarpinsäure ähnlich: 50 Proz. α- und β-Kaurolsäure $C_{12}H_{20}O_2$; 21 Proz. Kaurinolsäure $C_{17}H_{34}O_2$, amorph, F 128–30°; endlich die Kauronolsäure $C_{12}H_{24}O_2$, amorph, F 86—89°. Das Harz der Araukariaarten weicht vom Sekrete der übrigen Coniferen weit ab, und ist nach HECKEL[8]) ein Gummiharz, welches etwa zur Hälfte aus Gummi besteht; die darin vorkommenden Harzsäuren sind noch nicht festgestellt.

Reich an Harzsäuren sind sodann auch viele Harze von Leguminosen. Im Zanzibarkopal (Trachylobium) fanden TSCHIRCH und STEPHAN[9]) 80 Proz. Trachylolsäure $C_{56}H_{88}O_8$, F 165°, durch Bleiacetat fällbar, und 4 Proz. Isotrachylolsäure F 105—7°, $C_{56}H_{85}(OH)(COOH)_2$. Der „Manilakopal" des Handels wird derzeit von Coniferen: Dammara orientalis abgeleitet; TSCHIRCH und KOCH[10]) fanden darin 80 Proz. Harzsäuren: 4 Proz. kristallinische Mankopalinsäure $C_8H_{12}O_2$, gibt Phytosterinreaktionen; Mankopalensäure $C_8H_{14}O_2$, amorph, 75 Proz. α- und β-Mankopalsäure $C_{10}H_{18}O_2$, F 85—90°. Aus den Copaivabalsamsorten des Handels (Copaifera) stellten schon ältere Autoren, besonders SCHWEITZER[11]), kristallinische

1) TSCHIRCH u. G. WEIGEL, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVIII, p. 387 (1900). — 2) E. AWENG, Arch. Pharm., Bd. CCXXXII, p. 660 (1895). — 3) A. TH. HENRY, Journ. chem. soc., 1901, p. 1144, Vol LXXIX. — 4) TSCHIRCH u. A. BALZER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 289 (1896); UNVERDORBEN, Schweigg. Journ., Bd. LX, p. 82 (1830). — 5) T. H. EASTERFIELD u. ASTON, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 375. — 6) A. C. OUDEMANS jun., Lieb. Ann., Bd. CLXX, p. 213 (1873). — 7) TSCHIRCH u. B. NIEDERSTADT, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 145 (1901). — 8) E. HECKEL, Just bot. Jahresber., 1901, Bd. II, p. 53; Compt. rend., Tome CV, p. 359 (1887); Tome CIX, p. 382 (1889). — 9) TSCHIRCH u. STEPHAN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 552 (1896). Ältere Lit.: UNVERDORBEN, Schweigg. Journ., Bd. LIX, p. 460 (1830); H. SCHWARZ, Dingl. pol. Journ., Bd. CCXXVII, p. 374 (1878). — 10) TSCHIRCH u. M. KOCH, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 202 (1902). — 11) G. SCHWEITZER, Pogg. Ann., Bd. XVII, p. 487 (1829); Bd. XXI, p. 172 (1831); H. FEHLING, Lieb. Ann., Bd. XL, p. 110 (1841); STRAUSS, ibid., Bd. CXLVIII, p. 148 (1868).

Harzsäuren dar; in neuerer Zeit haben TSCHIRCH und KETO[1]) dieses Gebiet eingehend bearbeitet. Die Copaivaharzsäuren scheinen in ihrem Verhalten den Coniferenharzsäuren ähnlich zu sein. Es wurden isoliert aus „Maracaibobalsam“: β-Metacopaivasäure $C_{22}H_{32}O_4$, gibt die LIEBERMANNsche Cholestolprobe; aus „Parabalsam“: Paracopaivasäure $C_{20}H_{32}O_2$ und Homoparacopaivasäure $C_{18}H_{28}O_3$; aus afrikanischem Illurinbalsam 2—3 Proz. Illurinsäure $C_{20}H_{28}O_3$, F 128—9°. Ob diese Säuren tatsächlich mit Pimarsäure verwandt sind, wie die Formeln vermuten lassen, muß noch sichergestellt werden. Der von HART[2]) in der Wurzelrinde von Piscidia Erythrina entdeckte toxische Bestandteil „Piscidin“ scheint ebenfalls wesentlich aus Harzsäuren zu bestehen. FREER und CLOVER[3]) unterschieden die zweibasische Piscidinsäure $C_{11}H_{12}O_7$, welcher sie aliphatische Natur zuschreiben, und zwei andere kristallisierbare Stoffe $C_{23}H_{20}O_7$ und $C_{22}H_{18}O_6$, beide zwei OCH_3-Gruppen enthaltend.

Von weitergehendem Interesse sind sodann die Harzsäuren aus dem Kernholze von Guajacum. Die Bläuung des alkoholischen Guajacumextraktes mit HNO_3 beobachtete schon BRANDE[4]) (1808). UNVERDORBEN[5]) schied das Harz mit NH_3 in eine nicht oxydable und in eine bläuungsfähige Fraktion. HLASIWETZ[6]) gelang es von den nicht bläuungsfähigen Harzbestandteilen die 10 Proz. des Harzes bildende kristallisierende Guajakharzsäure zu fassen. HADELICH[7]) isolierte endlich die leicht oxydable und dadurch sich blaufärbende Harzsäure in der Guajakonsäure, welche etwa 70 Proz. des Harzes bildet und nur amorph bekannt ist. Eine dritte nur in ganz geringer Menge vorkommende Guajakharzsäure ist RIGHINIS Guajaksäure, oder Guajacinsäure. DOEBNER und LÜCKER[8]) charakterisieren die Harzsäuren aus Guajacum folgendermaßen: Guajakharzsäure $C_{26}H_{24}O_4$ mit einer OH-Gruppe, F 86°, gibt eine grüne Eisenreaktion und liefert bei der trockenen Destillation Guajakol, Pyroguajacin und Tiglinaldehyd. Guajakonsäure $C_{20}H_{24}O_5$, F 74—76°, amorph. mit 2 Hydroxylen, im Gegensatze zur ersten Säure in Alkalikarbonaten löslich, bläut sich mit Ozon und anderen oxydierenden Mitteln. Bei der trockenen Destillation entstehen auch aus dieser Säure Guajakol und Pyroguajacin $C_{19}H_{22}O_3$; in der Kalischmelze entstehen etwas Essigsäure, Ameisensäure, Protokatechusäure, vielleicht auch Homobrenzkatechin. 3. Guajacinsäure $C_{21}H_{22}O_7$? F 200°, mit 3 OH-Gruppen, gibt mit alkoholischer $FeCl_3$-Lösung eine unbeständige hellblaugrüne Färbung: sie ist im Gegensatze zu den beiden ersten Säuren in Benzol unlöslich. Guajakonsäure läßt sich aus der Benzollösung durch Petroläther fällen. Nach HERZIG und SCHIFF[9]) enthält die Guajakharzsäure 2 OH und 2 OCH_3-Gruppen; Pyroguajacin enthält 1 OCH_3 und hat die Formel $C_{13}H_{14}O_2$,

1) TSCHIRCH u. KETO, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIX, p. 548 (1901); TSCHIRCH, Verhandl. Naturforsch. Ges. Hamburg, 1901, Bd. II (2), p. 639; L. VAN ITALLIE, Journ. Pharm. Chim., Tome XX, p. 337 (1905). — 2) E. HART, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 1503 (1883); SWATERS, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 397. — 3) P. C. FREER u. A. M. CLOVER, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 41. — 4) W. BRANDE, Ann. de chim., Tome LXVIII, p. 140 (1808). — 5) O. UNVERDORBEN, Pogg. Ann., Bd. XVI, p. 369 (1829); ferner THIERRY, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIV, p. 333 (1841); PELLETIER, Berzelius' Jahresber., Bd. XXII, p. 346 (1843); SCHÖNBEIN, Pogg. Ann., Bd. LXXIII, p. 489 (1848); C. VÖLCKEL, Lieb. Ann., Bd. LXXXIX, p. 345 (1854). — 6) HLASIWETZ, Lieb. Ann., Bd. CVI, p. 361 (1858); Bd. CXII, p. 182 (1859). — 7) HADELICH, Journ. prakt. Chem., Bd. LXXXVII, p. 321 (1862). — 8) O. DOEBNER u. E. LÜCKER, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 590 (1896). — 9) J. HERZIG u. F. SCHIFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 378 (1897); Monatshefte Chem., Bd. XVIII, p. 714 (1897); Bd. XIX, p. 95 (1898).

während der Guajakharzsäure selbst die Formel $C_{20}H_{26}O_4$ gegeben wird. Guajakonsäure findet sich nach SCHAER und PETZOLD [1]) bei Zygophyllaceenharzen verbreitet; sie kommt vor bei Bulnesia Sarmienti, Retamo und arborea, Porliera hygrometrica und Lorentzii und bei Larrea divaricata. Die Natur des aus Guajakonsäure durch Oxydation entstehenden blauen Farbstoffes ist nicht näher bekannt; nach DOEBNER hat er die Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_6$ und gibt sehr leicht Sauerstoff ab. Die übrigen Harzsäuren, von denen hier nicht alle beschriebenen aufgezählt werden können, sind sehr wenig bekannt. Gambodjasäure, der färbende Bestandteil des Gummigutti (72 Proz. desselben), bildet rote amorphe Massen, angebliche Zusammensetzung $C_{20}H_{24}O_4$. In der Kalischmelze erhielten HLASIWETZ und BARTH [2]) daraus Essigsäure, Buttersäure, Phloroglucin, Brenzweinsäure, Isuvitinsäure. Neuere Arbeiten über Gambodjasäure stammen von LIECHTI und TASSINARI [3]). Über die Harzsäuren aus Mastixharz (Pistacia Lentiscus L.) haben JOHNSTON, HLASIWETZ, HARTSEN und FLÜCKIGER [4]) berichtet; über das Harz von Pist. Terebinthus (Chiosterpentin) WIGNER [5]). Boswellinsäure bildet nach TSCHIRCH und HALBEY [6]) 33 Proz. des Weihrauchharzes: $C_{32}H_{52}O_4$, amorph, F 145—50°. Die Harze der Dipterocarpeen, wozu die meisten „Dammar"sorten des Handels zählen, enthalten, wie GRAF [7]) fand, zum größten Teil Resene und nur wenig Harzsäuren. TSCHIRCH und GLIMMANN [8]) fanden 23 Proz. des von ihnen untersuchten Dammarharzes bestehend aus Dammarolsäure $C_{56}H_{80}O_8$, welche vielleicht der Trachylobsäure aus Zanzibarkopal: $C_{56}H_{88}O_8$ nahesteht. Über die von verschiedenen Elemiharzen (von den Burseraceengattungen Canarium, Amyris, Protium) zu erhaltenden Harzsäuren haben in neuerer Zeit besonders TSCHIRCH mit CREMER und SAAL [9]) berichtet. Alle diese Harze enthalten außerdem die schon erwähnten Amyrine VESTERBERGS, primäre Alkohole der Formel $C_{30}H_{50}O$. Die Elemiharzsäuren, von denen eine größere Reihe aus den Handelselemisorten dargestellt werden konnte, lassen sich nach TSCHIRCH in mehrere Gruppen einreihen. Die Eleminsäuren und Iso-Eleminsäuren haben die Zusammensetzung $C_{39}H_{56}O_4$: erstere kristallisieren und werden durch 1 Proz. Na_2CO_3 abgetrennt. Letztere sind amorph und werden mit 1 Proz. $(NH_4)_2CO_3$ ausgeschüttelt. Die Elemi- und Isoelemisäuren, von denen nur erstere kristallisieren, entsprechen der Formel $C_{37}H_{56}O_4$. Manche der im einzelnen unterschiedenen Säuren dürften sich später als identisch erweisen. Harzsäure aus Galbanum: $C_{20}H_{30}O_3$ [KÜYLENSTJERNA [10])].

Vom Hopfenharz werden zwei Harzsäuren angegeben, bezüglich welcher die älteren Untersuchungen von ISSLEIB, BUNGENER, GRESHOFF,

---

1) SCHAER u. PAETZOLD, Chemik.-Ztg., Bd. XXIII, No. 79 (1899). — 2) HLASIWETZ u. BARTH, Lieb. Ann., Bd. CXXXVIII, p. 68. — 3) P. R. LIECHTI, Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 426 (1891); TASSINARI, Gazz. chim. ital., Vol. XXVI (II), p. 248 (1896). — 4) JOHNSTON, Phil. Trans., 1839, p. 132; HLASIWETZ, Lieb. Ann., Bd. CXLIII, p. 312 (1867); HARTSEN, Ber. chem. Ges., Bd. I, p. 316 (1867); FLÜCKIGER, Arch. Pharm., Bd. CCXIX, p. 170. — 5) G. W. WIGNER, Analyst 1880, p. 112. — 6) TSCHIRCH u. HALBEY, Arch. Pharm., Bd. CCXXXVI, p. 487 (1898). — 7) B. GRAF, Arch. Pharm., Bd. CCXXVII, p. 97 (1889). — 8) TSCHIRCH u. GLIMMANN, ibid., Bd. CCXXXIV, p. 587 (1896). Ältere Lit.: DULK, Journ. prakt. Chem., Bd. XLV, p. 16 (1848); THOMSON, Lieb. Ann., Bd. XLVII, p. 351 (1843); LUCANUS, Schweigg. Journ., Bd. LVI, p. 60 (1829). — 9) A. TSCHIRCH u. J. CREMER, Arch. Pharm., Bd. CCXL, p. 293, 321 (1902); TSCHIRCH u. O. SAAL, ibid., Bd. CCXLI, p. 149 (1903); TSCHIRCH u. O. SAAL, ibid., Bd. CCXLII, p. 366, 348, 352, 366 (1904). Frühere Angaben bei BURI, ibid., Bd. CCXII, p. 385 (1878). — 10) K. G. v. KÜYLENSTJERNA, Arch. Pharm., Bd. CCXLII, p. 533 (1904).

HAYDUCK, SEYFFERT und ANTROPOFF[1]) zu vergleichen sind, sowie die neueren Arbeiten von BAMBERGER und LANDSIEDL, BARTH, LINTNER und SCHNELL[2]). Die α-Hopfenbittersäure (Humulon LINTNERS) $C_{20}H_{28}$ od. $_{30}O_5$, sowie die β-Säure oder Lupulinsäure dürften olefinische Terpenabkömmlinge sein. Von Betula wurde durch KOSMANN[3]) die Betuloresinsäure $C_{36}H_{66}O_5$ angegeben als weißer Belag auf jungen Trieben und Blättern entwickelt, bei 94° schmelzend. Das in der Oberhaut der Birke schon von LOWITZ[4]) beobachtete Betulin wird aus der Rinde mit heißem Alkohol extrahiert (10—12 Proz. Ausbeute) und wird aus Äther kristallisiert erhalten. Es ist auch sublimierbar. Nach HAUSMANN[5]) ist es ein zweiwertiger Alkohol $C_{36}H_{60}O_3$. PATERNÒ[6]) erhielt bei der Destillation mit P_2O_5 daraus einen Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$, Kp 245—50°; vielleicht ist das Betulin den Resinolen beizuzählen. Eine kristallisierte Rübenharzsäure $C_{22}H_{36}O_2 \cdot H_2O$ stellten ANDRLIK und VOTOČEK[7]) aus Zuckerrübe dar. Aus den harzreichen Balanophoraceen wurde durch PECKOLT[8]) aus Scybalium fungiforme Sch. u. Endl. eine kristallinische Scybalinsäure dargestellt. Zu den Harzen werden endlich noch einige toxische Substanzen gezählt: Kawaharze aus der Wurzel von Piper methysticum[9]). Angeblich wirken auch Harze aus Zygadenus venenosus toxisch[10]).

§ 8.

Die Milchsäfte und deren Stoffe.

Die als Milchsaftröhren, Milchsaftzellen bezeichneten, durch ihren Inhalt und ihre anatomischen Eigentümlichkeiten höchst auffälligen Organe der Pflanzen, nehmen unter den Sekretbehältern eine Sonderstellung ein. Daß die Milchröhren als Organe anzusehen sind, welche weitverbreitet mannigfache Stoffe führen, die im Stoffwechsel tiefergreifenden und für das Leben der Pflanze wichtigen Veränderungen nicht mehr unterliegen, z. B. Kautschuk, Guttapercha, Alkaloide u. a., ist für ihre Zurechnung zu den Sekretbehältern entscheidend. Andererseits bieten Momente, wie das häufig dauernde Erhaltenbleiben des lebenden Protoplasmakörpers mit dessen charakteristischen Contentis, der häufig sehr bedeutende Reichtum an plastischen Materialien, wie Stärke, Zucker, Eiweißsubstanzen, fettartigen Stoffen, ferner gewisse vergleichend-anatomische Beziehungen zu den Siebröhren, welche in einzelnen Fällen kaum in Abrede zu stellen sind[11]), genugsam Anhaltspunkte, um die Milchröhren nicht als ausschließlich im Dienste der Stoffausscheidung stehende Organe anzusehen. Die weiße Farbe der

1) M. ISSLEIB, Arch. Pharm., Bd. CCXVI, p. 345 (1880); H. BUNGENER, Chem. Centr., 1886, p. 627; 1891, Bd. II, p. 710; GRESHOFF, ibid., 1888, Bd. I, p. 834; M. HAYDUCK, ibid., 1889, Bd. I, p. 20; H. SEYFFERT, 1892, Bd. I, p. 891; 1896, Bd. I, p. 448; BAMBERGER u. LANDSIEDL, ibid., 1902, Bd. II, p. 745. — 2) G. BARTH, Zeitschr. gesamt. Brauwes., Bd. XXIII, p. 509 ff. (1900); C. J. LINTNER u. J. SCHNELL, ibid., Bd. XXVII, p. 666 (1904). — 3) KOSMANN, Journ. pharm. (2), Tome XXVI, p. 107. — 4) LOWITZ, Crells Ann., 1788, Bd. I, p. 313. — 5) U. HAUSMANN, Lieb. Ann., Bd. CLXXXII, p. 368 (1876); WILESHINSKY, Just bot. Jahresber., 1877, p. 634; N. FRANCHIMONT, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 7 (1879); J. WHEELER, Chem. Centr., 1900, Bd. I, p. 353. — 6) PATERNÒ u. SPICA, Journ. pharm. chim. (4), Tome XXVII, p. 155 (1878). — 7) K. ANDRLIK u. E. VOTOČEK, Chem. Centr., 1898, Bd. I, p. 621. — 8) TH. PECKOLT, Zeitschr. allg. österr. Apothek.-Ver., Bd. XVIII, p. 369 (1880). — 9) Vgl. P. SIEDLER, Verhandl. Naturforsch.-Vers. Kassel, 1903, Bd. II (1), p. 113. — 10) VEJUX-TYRODE, Biochem. Centr., 1904, Ref. No. 67. — 11) Vgl. jedoch H. KNIEP, Flora 1905, p. 179.

Milchsäfte (gelbe und rote Milchsäfte, wie sie bei einer Reihe von Papaveraceen vorkommen, sind selten) rührt von der emulsionartigen Beschaffenheit des Inhaltes her, die sich ja übrigens auch im Inhalte mancher Sekretgänge (Umbelliferen, Burseraceen) zeigt. Die feinen Milchsaftkügelchen beobachtete schon LEEUWENHOEK 1685, TREVIRANUS und MEYEN sahen an ihnen die Molekularbewegungen. Chemische Analysen des Milchsaftes nahmen schon CHAPTAL[1]) (1797, Euphorbia cyparissias) und andere ältere Chemiker vor. Die Versuche von C. H. SCHULTZ[2]), in dem Milchsaft der Pflanzen ein Analogon des Blutes festzustellen und eine Zirkulation des Milchsaftes anzunehmen, waren eine schon sehr bald nach ihrer Publikation widerlegte phantasievolle Hypothese ohne tatsächliche Basis. Durch den Reichtum der Milchsäfte an Harz, Alkaloiden wurde schon DECANDOLLE zur Auffassung geführt, daß die Milchsäfte Absonderungen der Pflanzen sind.

Die seit MALPIGHI und GREW viel studierte Anatomie der Milchsaftbehälter findet sich bei DE BARY und HABERLANDT[3]) erschöpfend dargestellt. Man unterscheidet bekanntlich zwei sehr differente Typen von Milchröhren. In dem einen Falle bilden die Milchröhren meist dichotom verzweigte, ziemlich dickwandige Schläuche, die schon im Embryo angelegt werden, und in den Vegetationspunkten dauerndes Spitzenwachstum beibehalten, schließlich ein reich verzweigtes, aus relativ wenigen Zellen von enormer Länge bestehendes Milchsaftsystem darstellen: dies sind die ungegliederten Milchröhren der Euphorbiaceen, Urticaceen, Moraceen, Asclepiadeen, Apocyneen. Inwieweit sekundär neue Röhren entstehen, ist nicht bekannt[4]). Im anderen Falle handelt es sich um Längszüge von Zellen, die häufig durch Queranastomosen verbunden sind, und in welchen sehr früh durch Durchbrechung der Querwände offene Kommunikation eintritt: dies sind die gegliederten Milchröhren der Compositen, Campanulaceen, Convolvulaceen, Sapotaceen, Papayaceen, Papaveraceen, Aroideen, Musaceen[5]). In den ungegliederten Milchröhren bleibt das Protoplasma, in welchem TREUB[6]) zuerst zahlreiche kleine Zellkerne nachweisen konnte, zeitlebens erhalten. In den gegliederten Milchröhren der Papaveraceen, Cichoriaceen, Campanulaceen u. a. fand SCHMIDT[7]) dasselbe, während sich die Milchsaftzellen der Convolvulaceen wie echte Sekreträume verhalten, d. h. im Alter mit zunehmendem Reichtum an Milchsaft ihren lebenden Plasmaleib einbüßen (CZAPEK l. c.). Daß der Milchsaft, wie BERTHOLD[8]) annimmt, „ein eigentümlich metamorphosierter Plasmakörper" sei, welcher sich durch große Leichtflüssigkeit auszeichnet, dürfte ein weniger ansprechender Ausdruck für die obwaltenden Verhältnisse sein, als die Meinung, die wir bei SCHMIDT, KALLEN und MOLISCH[9]) finden, wonach

1) CHAPTAL, Ann. de chim., Tome XXI, p. 284 (1797). Historisches über Milchsaft bei CHIMANI, Bot. Centr., Bd. LXI, p. 305 (1895). — 2) C. H. SCHULTZ, Kreislauf des Saftes im Schöllkraut (1822); Natur der lebenden Pflanze, 1823. Hierzu MOHL, Bot. Ztg., 1843, p. 553; Vegetabil. Zelle, p. 92. — 3) BARY, Vergleichende Anatomie der Vegetationsorgane, 1877, p. 191; HABERLANDT, Physiolog. Pflanzenanatomie, 3. Aufl. (1904), p. 300. — 4) Lit.: SCHMALHAUSEN bei BARY, l. c., p. 205; CHAUVEAUD, Ann. sc. nat. (7), Tome XIV, p. 1 (1891). — 5) Vgl. hierzu: SCOTT, Arbeit. bot. Inst. Würzburg, Bd. II, p. 648 (1881); CZAPEK, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CIII (I), p. 87 (1894); LAUTERBACH, Dissert. Heidelberg, 1889; YDRAC, Journ. Bot., Tome XIX, p. 12 (1905). — 6) M. TREUB, Compt. rend., 1. Sept. 1879; SCHMITZ, Zellkerne der Thallophyten, 1879. — 7) E. SCHMIDT, Bot. Ztg., 1882, p. 435. — 8) BERTHOLD, Protoplasmamechanik, p. 30. — 9) SCHMIDT, l. c.; KALLEN, Flora 1882, p. 86; H. MOLISCH, Studien über Milchsaft, p. 4 (1901).

der Milchsaft ein Analogon des Zellsaftes bildet. Dabei tut es nichts zur Sache, wenn, wie wahrscheinlich, die Milchsaftkügelchen im Plasma entstehen und erst sekundär in die große Zentralvakuole aufgenommen werden; für die in manchen Milchröhren massenhaft auftretenden Stärkekörner hat übrigens schon MOLISCH (l. c.) direkt gezeigt, daß sie aus Leukoplasten im Protoplasmaschlauche entstehen [1]). In MOLISCHS interessanten Studien finden sich auch Beobachtungen über Vorkommen von Proteinkörnern in den Milchröhren der Euphorbiaceen und Moraceen, und von Elaioplasten bei Homalanthus. KIENITZ-GERLOFF [2]) wies nach, daß zwischen Milchröhren und ihren Nachbarzellen Plasmodesmen bestehen. Von Bedeutung ist die Feststellung SCHWENDENERS [3]), daß ein länger dauerndes Dickenwachstum der Membran von Milchröhren höchstens in beschränktem Maße statthaben kann. Schon das intensive Hervorquellen des Milchsaftes nach Verletzungen zeigt den hohen hydrostatischen Druck an, welcher im Milchröhreninhalte herrscht. Wie SCHWENDENER nachwies, kontrahieren sich die geöffneten Milchröhren infolge des Nachlassens der Spannung. Daß bei einer lokal erzeugten Druckverminderung unter solchen Umständen leicht ausgedehnte Bewegungen im Milchröhreninhalt hervorgerufen werden, ist kaum zu bezweifeln, und möglicherweise ist dies einer jener Vorteile, welche das Milchsaftsystem in ökologischer Hinsicht bietet, um Wundverschluß, Schutz gegen Tiere herbeizuführen. Seit CARRADORI [4]) ist es bekannt, wie leicht Entleerung von Milchsaft bei Lactuca und anderen Cichoriaceen auf Berührung der milchsafthaltigen Haare erfolgt: KNY und ZANDER [5]) haben diese wirksame Einrichtung in neuerer Zeit näher studiert. Solche Vorkommnisse lassen es berechtigt erscheinen, mit DE VRIES [6]) und anderen Forschern dem Milchsaft die ökologische Bedeutung von Schutzmitteln beizumessen. Andererseits kann durch den hohen Druck des Milchsaftes Entleerung auch in andere Räume erfolgen, so in Gefäße, was HÖHNEL [7]) näher in neuerer Zeit verfolgt hat. HABERLANDT [8]) hat gezeigt, wie die Milchröhren in den Laubblättern der Euphorbiaceen, besonders reichlich unter dem Assimilationsparenchym verzweigt sind, und daß das Leitparenchym der Blattnerven um so schwächer entwickelt ist, je reichlicher Milchröhren im Mesophyll auftreten. Daß diese Korrelationen bestimmten physiologischen Beziehungen mit dem Milchsaftsystem entsprechen, ist wohl nicht in Abrede zu stellen; doch ist es bisher noch nicht gelungen, sicher begründete Vorstellungen über die in Frage kommenden physiologischen Leistungen auszubilden.

Nach meinem Dafürhalten sind heute schon genug Tatsachen bekannt, welche zeigen, daß das Milchgefäßsystem keinem rein sekretorisch fungierenden Apparate entspricht. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß

1) Vgl. auch C. POTTER, Journ. Linn. Soc., Vol. XX, p. 446 (1884). — 2) KIENITZ-GERLOFF, Bot. Ztg., Bd. XLIX, p. 1 (1891). Auch R. BAAR, Sitz.-Ber. Lotos, 1902, p. 97. — 3) SCHWENDENER, Sitz.-Ber. Berl. Akad., 1885, Bd. I, p. 323. — 4) CH. CARRADORI, Schweigg. Journ., Bd. XXV, p. 456 (1819). — 5) L. KNY, Bot. Centr., Bd. LVI, p. 392 (1893); R. ZANDER, Die Milchsafthaare der Cichoriaceen, Biblioth. botan., 1896; DELPINO, Malpighia, Bd. III, p. 337 (1889). — 6) DE VRIES, Landw. Jahrb., Bd. X, p. 687 (1881); RAUWENHOFF, Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 53; H. KNIEP, Flora 1905, p. 182. — 7) F. v. HÖHNEL, Österr. bot. Ztg., 1878, No. 1. Die irrigen Vorstellungen von TRÉCUL hierüber wurden schon durch HANSTEIN widerlegt. (Die Milchsaftgefäße, Berlin 1864). — 8) G. HABERLANDT, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXXVII (I), p. 51 (1883); Physiol. Pflanzenanat., 3. Aufl., p. 302; PIROTTA u. MARCATILI, Bot. Centr., Bd. XXVI, p. 212 (1886); Just bot. Jahresber., 1886, Bd. I, p. 922; M. DEHMEL, Dissert. Erlangen, 1889; auch O. MAYUS, Beiheft. Bot. Centr., Bd. XVIII (1), p. 273 (1905).

sich im Milchsaftsysteme physiologisch-chemische Leistungen der verschiedensten Art abspielen, und daß die Anschauung, die Milchröhren seien Sekretbehälter, ebenso einseitig ist, wie die ebenfalls geäußerte Ansicht, daß sie in erster Linie als Leitungsbahnen für plastische Stoffwechselprodukte anzusehen sind. Schon ältere Erfahrungen in der Literatur geben an, daß die stoffliche Zusammensetzung des Milchröhreninhaltes mit der Ernährung der Gewächse schwankt. CANDOLLE[1]) sah bei etiolierten Pflanzen den Milchsaft abnorm wässerig werden, was SACHS in neuerer Zeit bestätigte. HUMBOLDT[2]) berichtete, daß die Milch in der Frucht von Carica Papaya mit Nähern der Reifezeit spärlicher und wässeriger wird. Daß aber eine primäre Bildung von Milchsaft unabhängig von der Aufnahme der Assimilationstätigkeit bei Lichtgenuß erfolgt, hat FAIVRE[3]) für Tragopogon porrifolius gezeigt. SCHULLERUS[4]) fand, daß der Milchsaft von Euphorbia Lathyris bei Unmöglichmachen der Kohlensäureassimilation an plastischen Stoffen verarmt und überhaupt an Quantität abnimmt. Inwiefern nun diese Störungen in Ausbildung und in normaler Zusammensetzung des Milchsaftes Rückschlüsse auf Funktionen der Milchröhren gestatten, ist durchaus problematisch. Viele Forscher haben die Bedeutung der Milchröhren als Leitungsbahnen auf derartige Tatsachenmaterialien begründet, doch läßt sich eine Störung physiologischer Prozesse in räumlich getrennten Organen nach Störung einer normalen Milchsaftversorgung derzeit nicht als erwiesene Tatsache hinstellen. Ob die Translokation der Stärke, auf welche TREUB[5]) die Aufmerksamkeit gelenkt hat, eine isolierte Bedeutung für die Milchröhren selbst, oder für die ganzen Gewebskomplexe, die von den Röhren durchzogen werden, besitzt, ist ebenfalls eine unentschiedene Sache. Vieldeutig ist schließlich auch die von WARSOW[6]) an den Milchsaftidioblasten von Acerarten gemachte Beobachtung, daß während der Fruchtreife in den Blättern das Sekret abnimmt, während die Sekretmenge in den Früchten zunimmt; abgesehen davon, daß zahlenmäßige Angaben über einschlägige Verhältnisse überhaupt nicht vorhanden sind. Die noch ausstehende kritische Bearbeitung der Physiologie der Milchsaftbehälter wird in erster Linie den Gesichtspunkt einzunehmen haben, daß der Milchsaft verschiedener Pflanzen nicht immer im Dienste der gleichen Funktionen steht, oder wenigstens in den einzelnen Fällen bald diese, bald jene Bedeutung in den Vordergrund tritt. Man darf wohl jetzt schon behaupten, daß man mit der Würdigung eines physiologischen Momentes für sich allein keine allgemeingültigen Gesichtspunkte hinsichtlich der Physiologie der Milchsaftbehälter liefern kann. Vielleicht ist das, was wir „Milchsaft“ nennen, physiologisch höchst ungleichwertig.

Zu diesem Ergebnisse führen auch die vorhandenen Analysen von Milchsäften. Im Milchsafte von Carica Papaya fand schon VAUQUELIN eiweißartige und fettartige Stoffe. BOUSSINGAULT[7]) fand darin eine

1) CANDOLLE, Pflanzenphysiologie, deutsch von RÖPER, Bd. I, p. 236. — 2) v. HUMBOLDT, Reise, Bd. V, Kap. XVI. — 3) E. FAIVRE, Études sur les laticifères, Lyon 1879; Compt. rend., Tome LXXXVIII, p. 269 (1879); Just bot. Jahresber., 1879, Bd. I, p. 524. — 4) SCHULLERUS, Abhandl. des Bot. Vereins Prov. Brandenburg, Bd. XXIV (1882). — 5) TREUB, Annal. Jard. bot. Buitenzorg, 1882, No. 37; KNIEP (l. c. p. 152) hat gezeigt, daß sich der Stärkegehalt des Milchsaftes bei Euphorbiakeimlingen im Dunklen auch nach Entfernung des Endosperms nicht vermindert. — 6) WARSOW, Beihefte bot. Centr., Bd. XV, p. 515 (1903). — 7) BOUSSINGAULT, Die Landwirtschaft in ihren Bez. z. Chem., deutsch von GRAEGER (1854), Bd. I, p. 79; Bd. III, p. 5.

fibrinartige Substanz, Zucker, Wachs, Harz. Im Milchsafte des Brosimum galactodendron konstatierte BOUSSINGAULT einen wachsartigen Stoff, eine fibrinartige Substanz, etwas Zucker, Säure, von Aschenstoffen Calciumphosphat, Aluminiumoxyd, Kieselsäure; im Milchsafte von Hura crepitans eiweißartige Stoffe, apfelsaures Kali und Ca. FARADAY[1]) analysierte zuerst den Milchsaft von Hevea guianensis; 1000 Teile frischen Saftes enthielten 563 Teile Wasser und organische Säuren, 317 Teile Kautschuk, 19 Teile Eiweiß, 71 Teile bittere N-reiche Stoffe, 29 Teile alkoholunlösliche Stoffe. Im konservierten Milchsafte des Brosimum galactodendron fand HEINTZ[2]) 57,3 Proz. Wasser, 0,4 Proz. Eiweiß, 5,8 Proz. Wachs, 31,4 Proz. Harz, 4,7 Proz. Zucker und Gummi, 0.4 Proz. Asche; der frische Milchsaft enthält nach späteren Analysen von BOUSSINGAULT[3]) 35,2 Proz. Wachs und harzige Stoffe, 2,8 Proz. zuckerartige Substanzen, 1,7 Proz. Eiweißstoffe, 0,5 Proz. alkalische Erden und Phosphate, 58 Proz. Wasser. WEISS und WIESNER[4]) fanden in dem schwach sauer reagierenden Milchsafte von Euphorbia Cyparissias 72,13 Proz. Wasser, 15,72 Proz. Harz, 2,73 Proz. Kautschuk, 3,64 Proz. Gummi, 4,13 Proz. Zucker und N-freie Extraktstoffe, 0,14 Proz. Eiweiß, 0,98 Proz. Asche. Im frischen Milchsafte von Ficus elastica sind enthalten nach ADRIANI[5]) 82,3 Proz. Wasser, 9,57 Proz. Kautschuk, 1,58 Proz. alkohollösliches Harz, 0,36 Proz. Mg-Salze organischer Säuren. HENKE[6]) analysierte den Milchsaft von 2 Euphorbiaarten: in Prozenten waren enthalten bei:

	Euphorbon	ätherlösliches Harz	ätherunlösliches Harz	Kautschuk	Äpfelsäure	Alkoholunlöslich Gummi und Salze	Alkohollösl. Gummi und Salze
Euph. resinifera Berg	34,6	26,9	14,2	1,1	1,5	8,1	12,39
„ Cattimandoo Elliot	35,0	27,4	13,7	1,5	1,15	7,6	12.15

Der von MULDER[7]) untersuchte getrocknete Milchsaft von Antiaris toxicaria enthielt 16,14 Proz. Eiweiß, 12,34 Proz. Gummi, 20,9 Proz. Harz, 3,56 Proz. Antiarin, 6,31 Proz. Zucker, 33,7 Proz. Extraktivstoffe und Salze. Der Milchsaft von Bassia latifolia Roxb., den HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN[8]) untersuchten, enthielt 87,4 Proz. Wasser, Spuren von Ameisensäure und Essigsäure, 1,67 Proz. wasserunlösliche organische Stoffe, 0,17 Proz. wasserlöslichen Gerbstoff und Gummi, 2,04 Proz. alkohollösliches Harz, 2,82 Proz. acetonlösliches Harz, 1,8 Proz. Guttapercha, 3,59 Proz. Aschenstoffe. Im Milchsafte von Ficus Carica fand MUSSI[9]) 66,18 Proz. Wasser, 0,76 Proz. Asche, 33 Proz. organische Stoffe; Eiweiß, Glukose, Apfelsäure, Gummi, Pektin, Wachs, Harz, Kautschuk wurden qualitativ nachgewiesen. Im Milchsafte von Asclepias Cornuti fand MAREK[10]) etwa 17 Proz. Trockenrückstand; der Milchsaft selbst enthielt 0,25 Proz. Gesamt-N, 0,8 Proz. Zucker, 1,2 Proz. Asche. Von den 17 Proz. Trockensubstanz waren 6 Proz. wasserlöslich, vom Reste lösten sich 10 Proz. in Äther. Kautschuk war zu 1,5 Proz. vorhanden.

1) FARADAY, Berzelius' Jahresber., 1827, p. 246. — 2) HEINTZ, Pogg. Ann., Bd. LXV, p. 240 (1845). — 3) BOUSSINGAULT, Agronomie, Tome VII, p. 64 (1884). — 4) WEISS u. WIESNER, Bot. Ztg., Bd. XIX, p. 41 (1861). — 5) ADRIANI, Jahresber. Fortschr. Chem., 1851, p. 520. — 6) G. HENKE, Arch. Pharm., Bd. CCXXIV, p. 729 (1886). — 7) MULDER, Physiol. Chem. (1844), p. 823. — 8) E. HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., Tome CVII, p. 949; Tome CVIII, No. 2/3 (1889). — 9) U. MUSSI, Just bot. Jahresber., 1891, Bd. I, p. 53. — 10) J. MAREK, Journ. prakt. Chem., Bd. LXVIII, p. 385, 449 (1903).

Mikrochemische Erfahrungen über die im Milchsafte vorhandenen Stoffe finden sich dargelegt bei SCHIMPER[1]) und bezüglich zahlreicher anorganischer und organischer Substanzen ferner in den schon erwähnten Studien von MOLISCH.

Aschenstoffe scheinen in Milchsäften meist in den sonst verbreiteten Quantitäten vorzukommen, doch geben die erwähnten Analysen einige Beispiele von höherem Aschengehalt. Kali wies SCHIMPER reichlich nach im Opium und Lactucamilchsaft, während der Kaligehalt des Milchsaftes von Euphorbia Lathyris nur sehr gering war. Natron wurde in Milchsaft bisher selten nachgewiesen, dürfte jedoch wohl meist nicht fehlen. Magnesia ist nach den Angaben von SCHIMPER und MOLISCH in größeren Quantitäten sehr häufig in Milchsäften nachweisbar, so enthält nach den Erfahrungen des zweitgenannten Forschers der Milchsaft von Ficus elastica sehr reichlich Mg; es ist unbekannt, mit welchen sonstigen Substanzen des Milchsaftes der große Mg-Gehalt zusammenhängt. In manchen Fällen versagten wiederum die angewendeten Mg-Reaktionen. Kalk, meist als Malat oder als wasserlösliches Salz anderer organischer Säuren zugegen, ist sehr häufig in großer Menge vorhanden. SCHIMPER fand Ca in der Asche des Milchsaftes von Papaver, Ficus, Euphorbia und Lactuca. Nach MOLISCH gelingt es häufig sehr gut, im frischen Milchsafte den Kalk mit H_2SO_4 in bekannter Art nachzuweisen. Sehr viel Calciummalat enthält der Milchsaft von Euphorbia Lathyris; dazu zählen wohl auch viele der von DIETZ[2]) beschriebenen kristallinischen Abscheidungen. Bemerkenswert ist das durch HOLLE[3]) von Sapotaceenmilchsaftschläuchen (Mimusops globosa Gärtn.; M. Balata Grtn.) bekannt gewordene Vorkommen von Kristallmehl aus oxalsaurem Kalk. In den Milchsaftschläuchen von Convolvulus fand ich selbst Auftreten von oxalsaurem Kalk nach Kochen des Untersuchungsmaterials. Chloride im Milchsafte konnte MOLISCH manchmal reichlich, manchmal gar nicht nachweisen. Reichliches Vorkommen von Kalisalpeter konstatierte KILIANI[4]) im Milchsafte von Antiaris toxicaria. Auch für den Milchsaft von Lactuca wurde ein Gehalt von KNO_3 angegeben. Phosphorsäure kann in der Asche von Milchsäften anscheinend immer festgestellt werden; im frischen Milchsafte vermochten lösliche Phosphate nicht immer nachgewiesen zu werden. Schwefelsäure fand SCHIMPER im Papaver- und Lactucamilchsafte. Im Lactucarium wies übrigens SCHIPEROWITSCH[5]) Fe, Mg, Ca, K, Na, SiO_2, H_2SO_4, H_3PO_4 nach. MAREK fand im Milchsafte von Asclepias Cornuti K, Na, Ca, Mg, Fe, Al, Cl, SO_4, PO_4, SiO_2 und CO_2.

Stoffe der Fettreihe. Das im Milchsafte von Brosimum galactodendron vorkommende Fett oder Wachs soll nach BOUSSINGAULT[6]) große Ähnlichkeit mit Bienenwachs besitzen, ist leicht löslich in Äther und in Alkalien, wenig löslich in Alkohol; sonst ist übrigens über diesen merkwürdigen Stoff, welcher 84,1 Proz. des Trockenrückstandes des Milchsaftes ausmacht, nichts bekannt. Zu erwähnen sind hier auch die

1) SCHIMPER, Flora 1890. — 2) A. DIETZ, Just bot. Jahresber., 1882, Bd. I, p. 410. — 3) G. HOLLE, Bot. Centr., Bd. LVI, p. 334 (1893); Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 667 (1894). — 4) H. KILIANI, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 438 (1896). — 5) L. SCHIPEROWITSCH, Pharm. Ztg. f. Rußl., Bd. LVIII, p. 590 (1885). — 6) BOUSSINGAULT, Agronomie, Tome VII, p. 64; Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 374 (1879). Ältere Nachrichten über die Milch des „Kuhbaumes“: A. v. HUMBOLDT, Ann. chim. phys. (2), Tome VII, p. 182 (1817); Schweigg. Journ., Bd. XXVI, p. 231 (1819); BOUSSINGAULT u. M. DE RIVERO, Ann. chim. phys. (2), Tome XXIII, p. 219 (1823); Schweigg. Journ., Bd. XXXIX, p. 329 (1823); R. F. MARCHAND, Journ. prakt. Chem., Bd. XXI, p. 43 (1840).

Beobachtungen von MOLISCH über Elaioplasten im Milchsafte von Homalanthus und die Fettkugeln bei Musa.

Fettsäuren sind besonders in ihren Kalksalzen recht häufige Bestandteile der Milchsäfte, vielleicht finden sie sich auch frei, da der Milchsaft meist deutlich schwach sauer gegen Lakmus reagiert, manchmal auch amphoter, nie alkalisch (MOLISCH l. c.). Besonders Apfelsäure ist häufig, Oxalsäure scheint seltener vorzukommen. Im Lactucamilchsafte kommt nach SCHIPEROWITSCH außer Apfel- und Oxalsäure auch Citronensäure vor.

Der Lactucamilchsaft enthält ferner Mannit nach den Angaben des letztgenannten Autors. Zucker wurde in den meisten Milchsaftanalysen in geringer Menge gefunden. MOLISCH wies reichlich reduzierenden Zucker im Milchsafte von Homalanthus und von Cichoriaceen nach, häufig war jedoch nur negativer Ausfall der mikrochemischen Zuckerprobe zu verzeichnen. Inulin findet sich reichlich im Milchsafte vieler Cichoriaceenwurzeln (MOLISCH). Daß Stärke in Milchröhren mitunter massenhaft vorkommt, ist eine bekannte Tatsache; hierüber sind besonders die Untersuchungen von TREUB[1]) zu vergleichen. Asparagin fand AUBERGIER im Lactucamilchsaft.

Eiweißstoffe wurden in geringer Menge wohl stets in den untersuchten Milchsäften angetroffen. MOLISCH entdeckte Proteinkörner und Eiweißkristalle im Milchsafte von Amorphophallus Rivieri, vielleicht auch bei Jatrophaarten; Proteinkörner fanden sich aber auch noch bei Cecropia peltata und Brosimum microcarpum. Mir scheint es jedoch zu weit gegangen, wenn MOLISCH von einem „Reservoir geformten Eiweißes" spricht; auch reicht die mikrochemische Untersuchung allein zur Würdigung des gesamten Tatbestandes kaum aus. Nach GREEN[2]) sind im Milchsafte von Lactuca, Mimusops, Manihot und Carica proteosenartige Eiweißstoffe vorhanden, welche ein näheres Studium verdienen. Kautschukmilchsäfte enthalten nach WEBER[3]) 7 Proz. Eiweiß (Castilloa elastica).

Sehr merkwürdig ist das weit verbreitete Vorkommen von verschiedenen Enzymen in Milchsäften. Am längsten kennt man das proteolytische Enzym im Milchsafte von Carica Papaya, das Papain [WITTMACK, WURTZ, ALBRECHT, A. HANSEN[4])], welches den gegenwärtigen Anschauungen zufolge eine dem Trypsin analoge proteolytische Wirkung besitzt. Ein ähnliches Enzym wies HANSEN l. c. im Milchsafte von Ficus Carica nach. Außerdem enthalten Papaya- und Ficusmilchsaft auch noch eine Chymase, und nach MOLISCH l. c. läßt sich Labenzym geradeso bei Carica hastifolia nachweisen. Manche Milchsäfte sind nach HANSEN wieder völlig frei von proteolytischen Enzymen; dahin gehören die Milchsäfte von Chelidonium, Scorzonera und Taraxacum. Geringe Mengen von Protease enthält der Milchsaft von Papaver somniferum. GUIGNARD[5]) wies im Manihotmilchsafte Emulsin nach; Emulsin fehlt hingegen dem Milchsafte von Ricinus und verschiedenen Euphorbiaarten. Das bei Carica Papaya vorkommende Myrosin ist nach GUIGNARD[6]) nicht im

1) M. TREUB, Ann. d. jard. Buitenzorg, 1882, No. 37. — 2) J. REYN. GREEN, Proc. roy. soc., Vol. XL, p. 28 (1886). — 3) WEBER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 3108 (1903). — 4) L. WITTMACK, Just bot. Jahresber., 1881. Bd. I, p. 52; Sitz.-Ber. Ver. naturforsch. Freunde, Berlin 1882; WURTZ u. BOUCHUT. Compt. rend., Tome LXXXIX (1879); Tome XC (1880); ALBRECHT, Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 52; A. HANSEN, Arbeit. bot. Instit. Würzburg, Bd. III, p. 252 (1885); S. H. MARTIN, Journ. of Physiol., 1885. — 5) L. GUIGNARD, Bull. soc. bot., Tome XLI, p. 103 (1894). — 6) GUIGNARD, ibid., p. 67.

Milchsafte lokalisiert. Daß ferner Oxydasen dem Milchsafte nicht fehlen, zeigte RACIBORSKI[1]) durch die Auffindung seines „Leptomin“ im Milchröhreninhalte, und auch die Kautschukmilchsäfte enthalten Oxydase, durch deren Wirkung teilweise die Dunkelfärbung des koagulierten Kautschuks zustandekommt.

Die im Milchsafte vorkommenden Alkaloide sind an anderer Stelle behandelt worden. Doch sei nochmals hervorgehoben, daß in manchen Pflanzen die Alkaloidproduktion streng an die Milchröhren geknüpft ist. Dies gilt insbesondere für die Papaveraceen, wie es HESSE[2]) für das Rhoeadin von Papaver Rhoeas, MOLISCH l. c. für Chelidonium, Sanguinaria, Bocconia, Argemone und Eschscholtzia nachgewiesen hat. Auch die im Milchsafte von Papaver somniferum und Rhoeas schon von SERTÜRNER[3]) entdeckte Mekonsäure gehört zu den spezifischen Produkten der Milchröhren. Diese Säure läßt sich nach Zerlegung der Alkaloidsalze, in denen Mekonsäure vor allen gebunden vorkommt, mittelst Ammoniak aus der Lösung als Barytsalz ausfällen. Aus Wasser kristallisiert hat sie die Zusammensetzung $C_7H_4O_7 + 3\,H_2O$. OST sowie REIBSTEIN[4]) haben ihre Konstitution aufgeklärt und ihre stickstoffhaltigen Derivate als Derivate des Pyridons erkannt. Mekonsäure ist Oxypyrondikarbonsäure:

```
          O
        /   \
OH·C         C·COOH
    ‖         ‖
 H·C         C·COOH
        \   /
         CO
```

Schon bei schwachem Erhitzen gibt sie CO_2 ab und geht in Oxypyronmonokarbonsäure oder Komensäure über. Das im Papavermilchsafte schon 1830 von COUERBE[5]) entdeckte Mekonin hat mit Mekonsäure nichts zu tun, trotz einiger Analogien in der Konstitution. Mekonin ist das Lakton der (unbeständigen) Mekoninsäure $(OCH_3)_2C_6H_2 \cdot CH_2OH \cdot COOH$:

```
          OCH3
        /    \
OCH3            CO
                    \
                      O
                    /
    \           CH2
        \    /
```

FREUND[6]) hat das Mekonin auch in der Wurzel von Hydrastis canadensis vorgefunden. Diese Vorkommnisse sind kaum anders aufzufassen, als daß das Mekonin in beiden Fällen aus Alkaloiden durch Oxydation entsteht. Im Opium kann es dem Narkotin entstammen, aus welchem man Mekonin bei der Oxydation mit HNO_3 darstellen kann; ebenso kann es über Opiansäure aus dem Hydrastin physiologisch entstehen. Das giftige, schwere Hauterkrankungen und Allgemeinsymptome erzeugende Prinzip von Rhus Toxicodendron, venenata und diversiloba ist nach SCHWALBE[7]) im Inhalt der Milchsafthaare dieser Pflanzen enthalten.

1) M. RACIBORSKI, Ber. bot. Ges., 1898, p. 52. Vgl. auch MOLISCH, l. c., p. 63. — 2) O. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CLXXXV, p. 329 (1877). — 3) SERTÜRNER, Trommsdorffs Journ. Pharm., Bd. XIII, p. 1, 234 (1805). Ferner: ROBIQUET, Ann. chim. phys. (2), Tome LIII, p. 425 (1833); LIEBIG, ibid., Tome LIV, p. 26 (1833). — 4) H. OST, Journ. prakt. Chem., Bd. XIX, p. 77; Bd. XXIII, p. 439 (1881); Bd. XXVII, p. 257 (1882); F. REIBSTEIN, ibid., Bd. XXIV, p. 276 (1881). Vgl. auch A. PERATONER, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 1365. — 5) COUERBE, Ann. chim. phys., Tome V, p. 180 (1833); J. HESSERT, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 237 (1878). — 6) FREUND, Ber. chem. Ges., Bd. XXII, p. 459 (1889). — 7) SCHWALBE, Münch. med. Wochenschr., 1902, No. 39.

Diese feinen, mit den Milchsaftschläuchen kommunizierenden Haare entleeren bei Berührung ihren Inhalt. PFAFF[1]) hält den Giftstoff des Rhusmilchsaftes für eine phenolartige Substanz (Toxicodendrol); die Toxicodendronsäure von MAISCH ließ sich nicht als toxisches Prinzip bestätigen. Die Plumierasäure, als Kalksalz im Milchsafte der Plumiera acutifolia vorkommend [OUDEMANS[2])] scheint eine substituierte Dioxyzimtsäure zu sein: $C_{10}H_{10}O_5$ oder $C_6H_2 \cdot (OH)_2 \cdot CH_2OH \cdot CH : CH \cdot COOH$.

Von größerem biochemischen Interesse ist das Vorkommen alicyklischer Verbindungen in manchen Milchsäften. Im Gabunkautschuk hatte GIRARD[3]) eine kristallisierbare Substanz $C_8H_{16}O_6$, Dambonit, gefunden, welche, mit JH behandelt, Dambose $C_6H_{12}O_6$ und JCH_3 liefert. MAQUENNE[4]) erkannte nun, daß diese Dambose mit Inosit identisch ist. Dambonit ist also ein Methylinosit. Der Matezit $C_{10}H_{20}O_9$, welchen GIRARD aus Madagaskarkautschuk gewann, ist nach MAQUENNE ein d-Inosit-Methyläther. Auch der Bornesit GIRARDs aus Borneokautschuk ist wohl ein Methylinosit. Gerbstoffe sind in manchen den Milchsäften zugerechneten Produkten sehr reichlich vorhanden (Araceae, Musaceae), während sie in zahlreichen anderen Fällen vermißt werden. Nach MOLISCH finden sich in den Milchsäften einzelner Euphorbiaarten reichlich Gerbstoffe (Eu. Lathyris), während sie bei anderen Arten ganz fehlen. MOLISCH fand auch, daß auf Kalilaugezusatz in manchen Milchsäften rote bis blauviolette Färbungen auftreten (Musa, Scorzonera, Alocasia), aber nicht in dem gerbstoffreichen Milchsafte der Euphorb. Lathyris. Die Eisenreaktion dieser Milchsäfte hat einen schmutziggrünen oder schwärzlichblauen Ton. Doch können alle diese Reduktionen auch von Glykosiden mit aromatischem Paarling herrühren.

Glykoside treten nicht selten im Inhalte von Milchröhren auf und dürften öfters ähnlich wie die Alkaloide in manchen Fällen im Milchsafte lokalisiert gebildet vorkommen. Bemerkenswert ist das von MOLISCH festgestellte Vorkommen von Indikan (Indoxylglykosid) im Milchsafte von Echites religiosa. Toxische Glykoside dürften, speziell bei Moraceen, Apocynaceen und Asklepiadeen oft im Milchsafte lokalisiert vorkommen. So ist es nachgewiesen für Antiaris toxicaria, woselbst das von PELLETIER und CAVENTOU[5]) entdeckte toxische Antiarin vorkommt, dessen Glykosidnatur DE VRIJ und LUDWIG[6]) erkannten. Antiarin ist $C_{27}H_{42}O_{10} + 4\ H_2O$, F 225, eine in Wasser und Alkohol lösliche Substanz, welche mit Fe-haltiger H_2SO_4 eine goldgelbe bis gelbrote Reaktion gibt. Bei der Hydrolyse liefert es nach KILIANI[7]) Antiarigenin $C_{21}H_{30}O_5$ und eine Methylpentose: Antiarose. Die meisten Milchsaftbestandteile der Apocynaceen und Asclepiadeen sind noch wenig gekannt. Das Cynanchol, welches BUTLEROW[8]) vom Milchsafte des Cynanchum acutum L. angegeben hatte, ist z. B. nach HESSE[9]) keine einheitliche Substanz; dasselbe gilt augenscheinlich von dem „Asclepiol" des Milchsaftes von Asclepias Cornuti u. a.

Phytosterinartige Stoffe sind nicht selten in Milchsäften festgestellt. So ist von HESSE aus dem Milchsafte des Cynanchum acutum ein bei

1) Zit. bei SCHWALBE, l. c. Ältere Lit. über Rhus schon ACHARD, Crells Ann., 1787, Bd. I, p. 387, 494. — 2) A. C. OUDEMANS jun., Lieb. Ann., Bd. CCLXXXI, p. 154 (1876). — 3) A. GIRARD, Compt. rend., Tome LXXVII, p. 995 (1873); Bull. soc. chim., Tome XXI, p. 220 (1869). — 4) MAQUENNE, Compt. rend., Tome CIV, p. 1853. — 5) PELLETIER u. CAVENTOU, Ann. chim. phys. (2), Tome XXVI, p. 57; MULDER, Journ. prakt. Chem., Bd. XV, p. 422. — 6) DE VRIJ u. E. LUDWIG, Journ. prakt. Chem., Bd. CIII, p. 253. — 7) H. KILIANI, Arch. Pharm., Bd. CCXXXIV, p. 438 (1896). — 8) A. BUTLEROW, Lieb. Ann., Bd. CLXXX, p. 349 (1875). — 9) O. HESSE, ibid., Bd. CXCII, p. 182 (1878).

145° schmelzendes Cynanchocerin angegeben worden, aus dem Lactucamilchsafte (L. virosa) gewannen WALZ und LUDWIG[1]) das Lactucerin, welches 53 Proz. des käuflichen „Lactucarium" bilden soll. HESSE[2]) gelang es, diesen Stoff mit Hilfe Veresterung mit Essigsäure in die isomeren Substanzen, α- und β-Lactucerol $C_{18}H_{30}O$ zu zerlegen, doch hat KASSNER[3]) angenommen, daß der im Lactucamilchsafte vorliegende Stoff eine einheitliche Substanz $C_{28}H_{44}O_2$ sei, welcher erst durch die Einwirkung der Kalilauge die von HESSE erhaltenen Produkte liefert. Man gewinnt das Lactucerin durch Extraktion des trockenen Milchsaftrückstandes mit Petroläther. Das Lactucon, welches schon WIGMANN und LENOIR[4]) aus dem Lattichmilchsaft darstellten, und welches in neuerer Zeit von FRANCHIMONT[5]), POMERANZ und SPERLING[6]) untersucht wurde, bildet wasserunlösliche Kristalle der Zusammensetzung $C_{23}H_{36}O_2$ und ist als Essigsäureester des Lactucol $C_{21}H_{34}O$ aufzufassen.

Schließlich sind Bitterstoffe unbekannter Konstitution häufig anzutreffende Bestandteile des Milchsaftes. Bei Lactuca wurde ein Lactucopikrin und Lactucin angegeben [KROMAYER, WALZ[7])]. Das Lactucin, ein bei L. virosa, sativa, altissima beobachteter Stoff (0,3 Proz. der Milchsafttrockensubstanz), kristallisiert; seine alkalische Lösung färbt sich an der Luft rot; die Zusammensetzung soll $C_{22}H_{18}O_7$ oder $C_{22}H_{14}O_8$ sein. FLOWERS[8]), welcher die Zusammensetzung des Milchsaftes von Lactuca canadensis in verschiedenen Entwicklungsstadien der Pflanze studierte, fand, daß sich die Bitterstoffe erst in voller Entwicklung der Pflanze Ende Juli ausbilden. Kristallinische Bitterstoffpräparate aus dem Milchsafte von Taraxacum officinale gewannen KROMAYER und POLEX[9]) (Taraxacerin, Taraxacin).

Eine wenig aufgeklärte Substanz ist das Euphorbon, welches im käuflichen „Euphorbium" aus Euph. resinifera Berg und canariensis zu 22 Proz. vorkommt, und in den Untersuchungen von HENKE[10]) in mehr als 20 anderen Euphorbien nachgewiesen werden konnte; andererseits ist es aber von anderen Euphorbiaceen oder aus anderen Pflanzenfamilien nicht bekannt. FLÜCKIGER[11]) entdeckte die Substanz 1868; man gewinnt sie durch Extraktion des käuflichen Euphorbiums mit Petroläther. Die Substanz kristallisiert, doch ist sie, wie OTTOWS[12]) letzte Untersuchung des Euphorbons ergab, leicht veränderlich; der Schmelzpunkt liegt bei 71°. Die Zusammensetzung der Substanz ist nach ORLOW $C_{27}H_{44}O$, auch gibt sie Färbungen mit einer Reihe von Cholesterinreagentien, so daß wohl Beziehungen zur Phytosteringruppe angenommen werden können. Euphorbonlösungen sind rechtsdrehend. Aus dem Milchsafte der Euph. Candelabro isolierte REBUFFAT[13]) ein Candeuphorbon $C_{79}H_{120}O_8$, doch ist es nicht unwahrscheinlich, daß auch hier das nämliche Euphorbon zugrunde liegt. Über das giftige Prinzip des

1) WALZ, Arch. Pharm., Bd. XXXII, p. 85 (1839); LUDWIG, ibid., Bd. LI, p. 131 (1847). — 2) O. HESSE, Lieb. Ann., Bd. CCXXXIV, p. 243 (1886); Bd. CCXLIV, p. 268 (1888). — 3) G. KASSNER, ibid., Bd. CCXXXVIII, p. 220 (1887). — 4) G. A. LENOIR, Lieb. Ann., Bd. LX, p. 83 (1846). — 5) N. FRANCHIMONT, Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 10 (1879). — 6) C. POMERANZ u. F. SPERLING, Monatshefte Chem., Bd. XXV, p. 785 (1904). — 7) KROMAYER, Arch. Pharm., Bd. CV, p. 3; WALZ, Lieb. Ann., Bd. XXXII, p. 85. — 8) H. FLOWERS, Amer. journ. pharm. (4), Vol. LI, p. 343 (1879). — 9) KROMAYER, Arch. Pharm., Bd. CV, p. 6; POLEX, ibid., Bd. XIX, p. 50. — 10) G. HENKE, Arch. Pharm., Bd. CCXXIV, p. 729 (1886). — 11) FLÜCKIGER, Jahresber. Chem., 1868, p. 136; Lieb. Ann., Bd. CXCII, p. 195 (1878). — 12) W. M. OTTOW, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 223 (1903). — 13) O. REBUFFAT, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1330.

Milchsaftes von Hura crepitans, welches BOUSSINGAULT und RIVERO [1]) als „Hurin“ beschrieben, ist nichts Näheres bekannt. SURIE [2]) nimmt an, daß ein der Crotonölsäure analoger Stoff vorhanden ist.

Der charakteristische Stoff für die Milchsäfte der Sapotaceen ist die Guttapercha, welche 1846 durch SOUBEIRAN [3]) zuerst beschrieben wurde. Sie wird meist von Palaquium- und Payenaarten für den Handel gewonnen, bei Bassia latifolia wiesen sie HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN [4]) nach; identisch damit ist die „Balata“ von amerikanischen Mimusopsarten, das „Chicle“ oder Kaugummi von Achras Sapota [5]). Sehr zweifelhaft erscheint mir die Angabe über Vorkommen von Guttapercha im Milchsafte von Calotropis gigantea und procera [WARDEN und WADDEL [6]).] Die im Milchsafte in feinster Emulsion vorhandene Guttapercha stellt nach ihrer Koagulation eine weiße klebrige Masse dar, die an der Luft bald rötlich und spröde wird; sie erweicht bei 60°, ist leicht löslich in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Schon 1859 fand PAYEN [7]), daß die Handelsguttapercha ein Gemenge verschiedener Stoffe darstellt; er unterschied das mit kochendem Alkohol extrahierbare, beim Erkalten der Lösung kristallinisch ausfallende Alban (15 Proz.), das beim Erkalten der Lösung nicht ausfallende Fluavil (5 Proz.) und das in kochendem Alkohol unlösliche Gutta (80 Proz. des Materials). Nach OESTERLE [8]) ist Alban $C_{40}H_{64}O_2$, F 195°, nicht acetylierbar, gibt mit Zinkstaub Kohlenwasserstoffe; Fluavil ist gelb, amorph: $(C_{10}H_{16}O)n$, F 82—85°; Gutta ist weiß, amorph, F 53°, leicht oxydabel, von sehr großem Molekulargewicht $(C_{10}H_{16}O)n$. Außerdem fand OESTERLE das unbeständige Guttan. Die neuesten Untersuchungen von RAMSAY, CHICK, und COLLINGRIDGE [9]) geben jedoch für reine Guttapercha wesentlich andere Resultate an. Diese Forscher reinigten Guttapercha durch Lösen in Toluol und Fällen mit Aceton; zuletzt lösten sie die Substanz in Chloroform und fällten sie durch Eingießen der Lösung in Alkohol. Die Zusammensetzung dieses Präparates war $C_{84}H_{54}$; es war in frisch gefälltem Zustande äußerst oxydabel; sein Mokulargewicht war mit Hilfe der kryoskopischen Methode nicht bestimmbar. Bei trockener Destillation entstanden Isopren, Kohlenwasserstoffe von Kp. 170° und 300°. Eine Verbindung $C_{10}H_{16}O$ fanden RAMSAY und seine Mitarbeiter in Guttapercha nicht. Auch bezüglich der in kochendem Alkohol löslichen Bestandteile von alter Guttapercha ergaben sich andere Resultate. Es ließ sich aus dieser Fraktion eine kristallinische Verbindung $C_{17}H_{26}O$ und eine amorphe $C_{17}H_{28}O$ isolieren. Auch TSCHIRCH [10]) berichtet über Herstellung eines „Kristallalban“ und „Sphäritalban“ aus alter Guttapercha; frische Handelsguttapercha lieferte neben „Sphäritalban“ ein „Isosphäritalban“ $C_{30}H_{44}O_2$ und „Albanan“; kein „Kristallalban“. Nach

1) BOUSSINGAULT u. RIVERO, Ann. chim. phys. (2), Tome XXVIII, p. 430 (1825). — 2) J. SURIE, Nederl. Tijdschr. Pharm., Bd. XII, p. 107 (1900). — 3) E. SOUBEIRAN, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXIX, p. 373 (1846); M. FARADAY, Pogg. Ann., Bd. LXXIV, p. 154 (1849); ARPPE, Berzelius' Jahresber., Bd. XXX, p. 424 (1851). — 4) E. HECKEL u. F. SCHLAGDENHAUFFEN, Compt. rend., Tome CI, p. 1069 (1886); Tome CVI, p. 1625 (1888); Tome CVII, p. 949 (1888); Journ. pharm. chim. (5), Tome XIX, p. 227 (1889); F. FRANK u. ED. MARCKWALD, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 186. — 5) Vgl. PROCHASKA u. ENDEMANN, Arch. Pharm., Bd. CCXV, p. 264 (1879). — 6) WARDEN u. WADDEL, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, Ref. p. 566 (1885). — 7) PAYEN, Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 152 (1859); Compt. rend., Tome XXXV, p. 100. — 8) O. OESTERLE, Arch. Pharm., Bd. CCXXX, p. 641 (1893). — 9) W. RAMSAY, H. CHICK, FR. COLLINGRIDGE, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 83. — 10) TSCHIRCH, Arch. Pharm., Bd. CCXLI, p. 481 (1903); C. O. WEBER, Chem. Centr., 1904, Bd. I, p. 517.

TSCHIRCH sind diese Albanstoffe Oxypolyterpene. ROMBURGH [1]) hat es aber wahrscheinlich gemacht, daß TSCHIRCHS Kristallalban zu den in Guttapercha vorkommenden Estern von Zimtsäure mit hochzusammengesetzten cholesterinähnlichen Alkoholen gehört.

Kautschuk ist eine in Milchsäften verbreitet vorkommende Substanz. Man kennt ihn aus Milchsäften von Moraceen, Euphorbiaceen, Apocynaceen, Asclepiadaceen, Campanulaceen, Compositen in zahlreichen Fällen. Nach SCHAER [2]) sollen aber auch die Blätter von Catha edulis erhebliche Mengen Kautschuk liefern, und bei der gleichfalls zu den Celastraceen gehörenden Gattung Wimmeria hat RADLKOFER [3]) zuerst das Vorkommen kautschukführender Idioblasten im Phloëm von Zweigen und Blattleitbündeln angegeben. Nach METZ [4]) sind solche „Kautschukschläuche" auch noch bei anderen Celastraceen nachweisbar. Ganz ähnliche kautschukenthaltende Idioblasten finden sich nach SOLEREDER und FRITSCH [5]) endlich bei zahlreichen Hippocrateaceen. Dies sind bisher die einzigen Fälle, in denen Kautschuk in Sekretzellen, nicht in echten Milchröhren enthalten, beobachtet wurde. Im Milchsafte der Convolvulaceen ist nach eigenen Erfahrungen ebenfalls Kautschuk nachzuweisen. Die Koagulation des Milchsaftes, durch welche der Kautschuk niedergerissen wird, führt man in der Kautschukgewinnung sehr verschieden aus. Nach WEBER [6]) wirken alle Eiweißfällungsmittel koagulierend. JONG und TROMP DE HAAS [7]) fanden aber, daß der natürliche Milchsaft beim Kochen nicht koaguliert, wohl aber gerinnt, wenn er vorher mit Wasser gereinigt wurde. Was für Stoffe des Milchsaftes es sind, welche das Verkleben der kleinen Kautschukkügelchen bei der Koagulation herbeiführen, ist noch unbekannt. Vielleicht handelt es sich um Harze an der Oberfläche der Kautschukkügelchen. Wenn man nach GIRARD [8]) den frischen Milchsaft mit dem gleichen Volumen 95-proz. Alkohols versetzt, so erhält man für den Kautschukgehalt des Milchsaftes folgende Zahlen: Hancornia 31,6 Proz., Landolphia 33,4 Proz., Hevea 42,6 Proz., Castilloa 32,9 Proz., Ficus macrophylla 37,5 Proz., elastica 17,3 Proz., laevigata 28,0 Proz.; Kickxia 27 Proz. Aus Sonchus oleraceus gewann KASSNER [9]) 0,16—0,25 Proz. des Pflanzenmaterials an Kautschuk. Demselben Verfasser [10]) lieferte Asclepias Cornuti im Mai 0,15 Proz., im August 1,13 Proz., im September 1,61 Proz. Kautschuk; im Petrolätherextrakte der Pflanze befanden sich 20—25 Proz. Kautschuk. Die Rinde von Parameria vulneraria Radlk. lieferte ZIPPERER [11]) 8,5 Proz. Kautschuk.

Chemisch wurde der Kautschuk schon 1791 von FOURCROY [12]) und 1801 durch ROXBURGH [13]) untersucht. PAYEN [14]) und FARADAY erkannten bereits seine wesentliche Konstitution als Kohlenwasserstoff. Durch

---

1) P. VAN ROMBURGH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3440 (1904). — 2) SCHAER, Chemik.-Ztg., Bd. XXIII, No. 79 (1899); Just bot. Jahresber., 1899, Bd. II, p. 57. — 3) Vgl. SOLEREDER, System. Anatom. d. Dicotyledonen, p. 241 (1899). — 4) A. METZ, Beihefte bot. Centr., Bd. XV, p. 325 (1903). — 5) F. E. FRITSCH, ibid., Bd. XI, p. 283 (1902); Bot. Centr., 1903, Bd. XCIII, p. 497. — 6) WEBER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 3108 (1903). — 7) A. W. K. DE JONG u. W. R. TROMP DE HAAS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3301 (1904). — 8) Vgl. L. LINDET, Bull. soc. chim. (3), Tome XIX, p. 812 (1898). — 9) G. KASSNER, Arch. Pharm., Bd. CCXXIII, p. 481 (1885). — 10) Derselbe, Landw. Versuchstat., Bd. XXXIII, p. 241 (1886); Arch. Pharm., Bd. CCXXIV, p. 97. — 11) ZIPPERER, Arch. Pharm., Bd. CCXXIII, p. 817 (1885). — 12) FOURCROY, Ann. de chim., Tome XI, p. 225 (1791). — 13) W. ROXBURGH, Crells Ann., 1801, Bd. II, p. 220. — 14) PAYEN, Compt. rend., Tome XXXIV, p. 2; THOMSON, Schweigg. Journ., Bd. XXXV, p. 491 (1822); J. DALTON, Journ. prakt. Chem., Bd. X, p. 121 (1837); HIMLY, Berzelius' Jahresber., Bd. XVI, p. 338 (1837).

trockene Destillation gewann sodann BOUCHARDAT[1]) aus dem Kautschuk Kohlenwasserstoffe verschiedenen Siedepunktes; unterschieden wurden Isopren C_5H_8, Kautschin $C_{10}H_{16}$, Kp. 176—80°, Heveen $C_{15}H_{24}$, Kp. 250 bis 255°, und höhere Kohlenwasserstoffe der Zusammensetzung $(C_5H_8)x$. BOUCHARDAT erkannte auch bereits die Beziehung des Kautschuks zu den Terpenen. 1885 zeigte WALLACH die Identität des Kautschin mit Rechtslimonen. Das von EULER[2]) auch synthetisch dargestellte Isopren ist β-Methyldivinyl:

$$\begin{array}{l} CH_3 - C = CH_2 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\;\; HC = CH_2 \end{array} .$$

Die neueren Arbeiten von HARRIES[3]) über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Kautschuk haben ergeben, daß man stets das Nitrit der Formel $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$ gewinnt. WEBER[4]) berichtete über analoge Versuche, welche zur Gewinnung eines fast völlig reinen Polyprennitrosit $(C_{10}H_{16}N_2O_3)n$ führten. WEBER[5]) ist es ferner gelungen, vom Kautschuk ein Tetrabromid $(C_{10}H_{16}Br_4)x$ herzustellen, woraus zu schließen ist, daß auf ein $C_{10}H_{16}$ im Kautschuk mindestens zwei Doppelbindungen kommen. HARRIES hat im Anschlusse daran die Ansicht ausgesprochen, daß der Kautschuk als Polymerisationsprodukt von Myrcen, einem aliphatischen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (vgl. p. 652) aufzufassen sei. WEBER[6]) hingegen hält es auf Grund seiner Erfahrungen zwar ebenfalls für wahrscheinlich, daß dem Kautschuk ein olefinisches Terpen mit offener Kohlenstoffkette zugrunde liegt, zweifelt aber daran, ob es sich um Dimyrcen hierbei handelt. WEBER ist zur Vermutung geneigt, daß im frischen Milchsaft der Kautschuk als solcher noch nicht vorhanden sei, sondern der feste Kautschuk erst bei den verschiedenen Koagulationsverfahren (Säureeinwirkung etc. durch Polymerisation eines flüssigen Kohlenwasserstoffes entstehe. Nach DE JONG und TROMP DE HAAS[7]) scheint aber doch der Kautschuk als solcher in dem Milchsafte vorzukommen. GLADSTONE und HIBBERT[8]) geben dem Kautschuk das Molekulargewicht 6504. Wie lange bereits bekannt, ist ein kleiner Teil des Rohkautschuks in CS_2 und Chloroform unlöslich; dieser Teil, welcher nach WEBER 6,5 Proz. des Kautschuks beträgt, hat die Zusammensetzung $C_{30}H_{64}O_{10}$. Die Elementaranalysen des löslichen Teils ergeben sehr genau die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$.

---

1) A. BOUCHARDAT, Journ. prakt. Chem., Bd. XIII, p. 114 (1838); Bull. soc. chim., Tome XXIV, p. 108 (1875); Ber. chem. Ges., Bd. XII, p. 2261 (1879). — 2) W. EULER, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 1989 (1897); Journ. prakt. Chem., Bd. LVII, p. 131 (1898); Chem. Centr., 1898, Bd. I, p. 247. Auch W. MOKIEWSKI, Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 589; 1900, Bd. II, p. 331. — 3) C. HARRIES, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 2991 (1901); Bd. XXXV, p. 3256, 4429 (1902); Bd. XXXVI, p. 1937 (1903). — 4) C. O. WEBER, ibid., Bd. XXXV, p. 1947 (1902); DITTMAR, ibid., Bd. XXXV, p. 1401. — 5) WEBER, ibid., Bd. XXXIII, p. 779 (1900). — 6) WEBER, ibid., Bd. XXXVI, p. 3108 (1903). — 7) A. W. K. DE JONG u. W. R. TROMP DE HAAS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3298 (1904); HARRIES, ib., p. 3842, WEBER, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 185; W. ESCH u. A. CHWOLLES, ibid., p. 186. — 8) GLADSTONE u. HIBBERT, Phil. Mag., Bd. XXVIII, p. 38. Zur Kautschukchemie ferner: R. DITMAR, Monatsh. Chem., Bd. XXV, p. 464 (1904); Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 2430; P. ALEXANDER, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 705; ED. MARCKWALD u. F. FRANK, Herkommen und Chemie des Kautschuk, 1904; C. HARRIES, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 2708 (1904); DE JONG, ib., p. 4398; HARRIES, ib., Bd. XXXVIII, p. 87; ALEXANDER, ib., p. 181; HARRIES, p. 1195 (1905); G. FENDLER, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 1670.

Über die Entstehung des Kautschuks in der Pflanze lassen sich derzeit noch keine Anhaltspunkte gewinnen. Ob der in den Kautschukmilchsäften vorhandene, von GIRARD entdeckte Dambonit, welcher nach WEBER als Glykosid im Milchsafte vorkommt, und den MAQUENNE bereits als Dimethyl-i-Inosit erkannte, irgendwie mit der Genese des Kautschukterpens zusammenhängt, wäre vielleicht noch zu prüfen. Ein zweites Glykosid des Kautschukmilchsaftes dürfte nach WEBER ein Glykosid eines dem Äskuletin nahe verwandten Cumaronderivates sein. Darauf ist wahrscheinlich auch die grünschwarze Eisenreaktion des Milchsaftes zurückzuführen.

§ 9.
Idioblastäre Sekrete bei Pilzen.

Die bestbekannten Sekretbehälter bei Pilzen sind die Milchröhren bei einer Reihe von Agaricineen (Lactarius, Russula u. a.), welche schon von HOFFMANN[1]) 1853 beschrieben worden sind, und über die neuere Angaben von BARY und von WEISS[2]) vorliegen. Es handelt sich um Gebilde, welche den gegliederten Milchröhren der Papaveraceen und Cichoriaceen ähnlich sind, und wie diese durch Querwandresorption zu kontinuierlichen Röhren werden. Die Zusammensetzung des Milchsaftes von Lactarius ist bisher noch nicht chemisch untersucht worden, und von den durch CHODAT und CHUIT[3]) aus Lactarius piperatus isolierten Stoffen, der Lactariussäure $C_{15}H_{30}O_2$ und dem harzartigen „Piperon", welchem der Pilz seinen pfefferartigen Geschmack verdankt, ist es nicht bekannt, ob diese Substanzen im Milchsafte lokalisiert gebildet werden.

Nach BAMBEKE[4]) gehören „Saftgefäße" und „Gefäßhyphen" zu den Gewebsbestandteilen des Fruchtkörpers fast aller Agaricineen. Ihr Inhalt soll aus Farbstoff, Harz, Fett, Eiweiß, Glykogen, Dextrin bestehen. Bei Lentinus cochleatus Pers. führen sie ein ätherisches Öl, welchem der Pilz den charakteristischen Anisgeruch verdankt. Diese sekretführenden Elemente sollen besonders in den peripheren Geweben des Fruchtkörpers reicher entwickelt sein.

Der lackartig glänzende Überzug der Hüte von Polyporus australis Fr. und laccatus Kalchbr. wird nach WETTSTEIN[5]) durch eigentümliche Hyphen, welche nach Art der Hautdrüsen von Phanerogamen das Harz nach außen hin abscheiden, produziert. Über die Harzbildung an den Hyphen von Polyporus officinalis sind die Angaben von HARZ und TSCHIRCH[6]) zu vergleichen.

Zu den sekretführenden Idioblasten sind vielleicht auch die „fettabscheidenden" Hyphen von Flechten, besonders Kalkflechten, zu zählen, über deren Inhalt aber genauere chemische Feststellungen fehlen.

---

1) HOFFMANN, Bot. Ztg., 1853, p. 857; 1859, p. 212. — 2) BARY, Pilze, p. 323 (1884); G. A. WEISS, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. XCI (I), p. 166 (1885). — 3) R. CHODAT u. PH. CHUIT, Archiv. scienc. phys. Génève (3), Tome XXI, p. 285 (1889). — 4) K. VAN BAMBEKE, Just bot. Jahresber., 1892, Bd. I, p. 188; Bull. Acad. roy. Belg. (3), Tome XXIII, p. 472 (1892). Auch G. ISTVANFFY, Beihefte bot. Centr., 1895, p. 483; Revue mycolog., 1896, p. 1; Just bot. Jahresber., 1896, Bd. I, p. 252. — 5) R. v. WETTSTEIN, Zoolog. bot. Ges. Wien, Bd. XXXV (1885). — 6) HARZ, Bull. kais. Ges. Naturforsch., Moskau 1868; TSCHIRCH, Die Harze (1900), p. 348.

Die Mineralstoffe im pflanzlichen Stoffwechsel.

Fünfundfünfzigstes Kapitel: Der Stoffwechsel von Bakterien und Pilzen in Hinblick auf mineralische Bestandteile.

§ 1.
Die Aschenstoffe der Bakterien.

Über die Mengenverhältnisse der Gesamtasche und der einzelnen Aschenbestandteile liegen für zahlreiche Bakterienformen und verschiedene Kulturbedingungen experimentelle Erfahrungen vor.

Schon NENCKI [1]) stellte an Gemischen aus Fäulnisbakterien den Gesamtaschengehalt fest; seine Zahlen betrugen hierfür 3,04 bis 4,72 Proz. der Bakterientrockensubstanz. NÄGELI [2]) fand für Essigmutter 3,37 Proz. Asche, für eine in weinsaurem Ammon gezogene „Mikrokokkenvegetation" 6,94 Proz. Asche. BOVET [3]) gab für Bacillus erythematis nodosi 7,5 Proz. Aschengehalt an. KAPPES [4]) analysierte eine Reihe von Massenkulturen verschiedener Bakterien; dieselben waren auf einem Nährsubstrate erwachsen, welches aus 1,5 Proz. Agar, 1,0 Proz. Fleischextrakt, 1,5 Proz. Pepton, 0,5 Proz. NaCl und 95,5 Proz. Wasser bestand, und wurden vom Substrate mit dem Spatel vorsichtig abgetragen. In die Untersuchungen wurde auch der nicht zu den Bakterien gehörende Soorpilz (Oidium albicans) einbezogen. 100 Teile Trockensubstanz der Mikroben enthielten bei:

	Gesamtasche	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	P_2O_5	Cl	NaCl	SiO_2
Bacill. prodigiosus	13,47	1,55	3,93	0,56	1,05	5,12	0,66	1,08	0,07
Xerosebacillus	9,52	1,06	2,34	0,28	0,58	3,28	0,06	0,10	0,05
Soorpilz	10,83	0,946	1,95	1,47	0,74	5,73	0,03	0,05	0,21

In vier Wochen alten Gelatinestrichkulturen von FRIEDLÄNDERschen Pneumoniebacillen fand BRIEGER [5]) 30,13 Proz. der fettfreien Trockensubstanz aus Asche bestehend; auch hier waren die Bakterienmassen mit dem Spatel rein eingesammelt worden. Der Wassergehalt der frischen Bakterien betrug 84,2 Proz. Hingegen bestimmten DRZIERZGOWSKI und REKOWSKI [6]) für Diphtheriebacillen in reinem Pepton erzogen den Aschengehalt zu 4,57 Proz. Rotzbacillenkulturen, welche KRESLING [7]) untersuchte, enthielten 6,67 Proz. der Trockensubstanz an Asche; darin war „viel" P_2O_5, K, Na, SO_4, Spuren von Fe und Cl. HAMMERSCHLAG [8]) erhielt aus Tuberkelbacillen (Glyzerin-Pepton-Agarkultur) 8 Proz. der Trockensubstanz an Asche. In einem Wasserbacillus konstatierte NISHIMURA [9]) 15,63 Proz. Trockensubstanz und davon 11,15 an Asche. In einer Reihe von Arbeiten war weiter CRAMER [10]) bemüht, den Aschengehalt von Bakterienkulturen unter verschiedenen Lebensbedingungen sicherzustellen. Ein Wasserbakterium wurde in Kulturen

1) NENCKI, Beitr. z. Biolog. d. Spaltpilze (1880). — 2) NÄGELI, Theorie d. Gärung (1879), p. 111. — 3) BOVET, Monatshefte Chem., Bd. IX, p. 1152 (1888). — 4) H. C. KAPPES, Dissert. Leipzig, 1890; Kochs Jahresber. Gärungsorg., Bd. I, p. 28 (1890). — 5) BRIEGER, zit. bei FLÜGGE, Die Mikroorganismen, 3. Aufl., Bd. I, p. 98 (1896). — 6) DRZIERZGOWSKI u. REKOWSKI, Archiv. sc. biol., 1892, p. 167. — 7) K. KRESLING, ibid., Tome I, p. 711 (1892). — 8) HAMMERSCHLAG, Centr. med. Wiss., 1891, No. 1. — 9) T. NISHIMURA, Arch. Hyg., Bd. XVIII, p. 318 (1893). — 10) E. CRAMER, ibid., Bd. XIII, p. 76; Bd. XVI, p. 151 (1892); Bd. XXII, p. 167 (1895); Bd. XXVI, p. 377 (1897); Bd. XXVIII, p. 1.

untersucht, welche bei 33°, und anderen Kulturen, welche bei Zimmertemperatur erwachsen waren. Als Durchschnittswert von 4 Versuchen ergab sich für 33° 9,31 Proz. Aschengehalt, für Zimmertemperatur 12,52 Proz. Aschengehalt. Man sollte danach annehmen, daß der Aschengehalt nicht allein durch das Stadium des Entwicklungsganges hier beeinflußt worden ist, da ja bei höherer Temperatur das Wachstum der Kulturen sich viel rascher abwickelt. Wie zu erwarten, steigt der Aschengehalt der Kulturen mit dem Alter: 4-tägige Kulturen ergaben im Mittel 11,38 Proz. der Trockensubstanz an Asche, 13—16-tägige Kulturen aber 13,77 Proz. Der Einfluß des Substrates wurde verschiedenfach geprüft. Der erwähnte Wasserbacillus ergab auf alten Kartoffeln erzogen 12,8 Proz. der Trockensubstanz an Asche, während er auf neuen, wasserreicheren Kartoffeln gewachsen nur 9,85 Proz. ergab; dabei war außerdem die Gesamttrockensubstanzproduktion 19,39 Proz. gegen 21,49 Proz. im ersteren Falle. Ferner betrug der Aschengehalt bei

Kultur auf Nähragar	PFEIFFERS Kapselbacillus Proz.	Wasserbacillus Proz.	Pneumoniebacillus Proz.	Rhinosklerombacillus Proz.
mit 1 Proz. Pepton	12,56	11,42	13,94	13,45
„ 5 „ „	9,10	7,79	10,36	9,33
„ 5 „ Traubenzucker	9,13	9,20	7,88	9,44

Aschenreichere Substrate wären unter Umständen imstande, den Aschengehalt der Bakterien bedeutend zu erhöhen; so ergaben Choleravibrionen, in 1-proz. Sodabouillon kultiviert, 31 Proz. der Trockensubstanz an Asche (Wassergehalt 88,3 Proz.), während in der aschenärmeren, eiweißfreien USCHINSKYschen Nahrlösung nur 11,32 Proz. der Trockensubstanz auf Aschenstoffe kamen. Je nach dem Nährboden, enthielten die Choleravibrionen 8,35 bis 28,44 Proz. Aschenstoffe in dem Trockenrückstande. Auch für einzelne Aschenbestandteile, im besonderen prüfte CRAMER SO_4, PO_4 und Cl, ergab sich Anreicherung aus dem Substrate, so daß die Bakterien um so mehr an diesen Stoffen enthalten, je reicher das Substrat daran ist. Es kam so weit, daß die Bakterienasche zu 76 - 80 Proz. aus NaCl oder NaH_2PO_4 bestand. Auf solche Verhältnisse werden sich wohl auch die Angaben von FERMI[1]) über „mikrobische Asche, vorzugsweise aus einem einzigen Metalle bestehend", zurückführen lassen. Gering, gegenüber den verschiedenen erwähnten Angaben, erscheint der Aschengehalt der erwähnten Tuberkelbacillen in den Untersuchungen von SCHWEINITZ und DORSET[2]). In Bouillon erzogene Tuberkelbacillen enthielten danach 1,77 Proz., in Nährsalz-Glyzerin-Asparagin kultivierte 1,92 Proz. Asche, während Rotzbacillen, in Bouillon erwachsen, 5,18 Proz. Asche ergaben, Tuberkelbacillen in Rindsbouillon + 1 Proz. Pepton + 0,5 Proz. NaCl + 7 Proz. Glyzerin kultiviert enthielten 2—4 Proz. der Trockensubstanz an Aschenstoffen. Davon waren Na_2O 13,62 Proz., K_2O 6,35 Proz., CaO 12,64 Proz., MgO 11,55 Proz., C und SiO_2 0,57 Proz., P_2O_5 55,23 Proz., in anderen Fällen war 60—70 Proz. der Asche Phosphorsäure.

Es darf nicht vergessen werden, daß alle diese Analysen, speziell jene, welche die Variationen des Aschengehaltes mit der Zusammensetzung

1) CL. FERMI, Centr. Bakt. (1), Bd. XXIX, p. 9 (1901). — 2) E. DE SCHWEINITZ u. M. DORSET, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XVII, p. 605 (1895); Centr. Bakt. (I), Bd. XXIII, p. 993 (1898); Bot. Literaturblatt, 1903, p. 196.

des Substrates betreffen, schwer zu vermeidende Fehlerquellen besitzen, und Beimengungen von Substrataschenstoffen schon durch Diffusion in die Bakterienschleimmassen zustandekommen müssen. Bisher ist es kaum gelungen, diese Fehler zu eliminieren, und der Verdacht ist nicht ungerechtfertigt, daß die wiederholten Angaben über Aschengehalt der Bakterienkulturen von 20—30 Proz. durch derartige Faktoren zu erklären sind. Vielleicht weicht der Aschengehalt der Bakterienzellen selbst auch in diesen Fällen nicht von den sonst konstatierten Grenzen ab.

LILIENFELD und MONTI [1]) wollen den Phosphor in den Bakterien selbst durch molybdänsalpetersaures Ammoniak und Reduktion mittelst Pyrogallol, worauf Braunfärbung eintritt, nachgewiesen haben. Doch zweifle ich, ob diese Probe für sich Beweiskraft genug besitzt. Andere Versuche, die Aschenstoffe von Bakterien im Speziellen nachzuweisen, sind nicht gemacht worden.

Im Anschlusse an die Aschenstoffe der Bakterien seien noch die Resultate, welche REINKE und RODEWALD [2]) hinsichtlich der Aschenstoffe von Fuligoplasmodien gewannen, kurz erwähnt. In Prozenten der lufttrockenen Substanz war ein Aschenstoffgehalt von 31,95 Proz. bestimmt worden: hiervon waren 27,70 Proz. $CaCO_3$, 0,1 Proz. NaCl, 1,21 Proz. K_2HPO_4, 0,07 Proz. Ferrophosphat, 1,44 Proz. phosphorsaure Ammoniakmagnesia, 0,91 Proz. Tricalciumphosphat und 0,52 Proz. organische Kalksalze. Andere Myxomyceten sind bisher nicht untersucht worden.

§ 2.

Die Aschenstoffe der Sproßpilze.

Schon im Jahre 1796 wies WESTRUMB [3]) in der Asche der Bierhefe Kali, Kalk, Phosphorsäure und Kieselsäure nach, und aus der Mitte des 19. Jahrhunderts stammen die trefflichen Untersuchungen von BRACONNOT, MITSCHERLICH, BULL, ROSE, THOMSON [4]) über die Zusammensetzung der Bier- und Weinhefe und die darin vorkommenden Aschenstoffe. Spätere Arbeiten auf diesem Gebiete rühren her von SCHLOSSBERGER, LIEBIG, PAYEN, NÄGELI, BÉCHAMP, BÜRKLIN, WAGNER, BELOHOUBEK [5]) und anderen Autoren. Trotzdem ist die Abhängigkeit des Gehaltes der Saccharomyceten an Gesamtasche von den Kulturbedingungen und dem Lebenslaufe noch nicht hinlänglich aufgeklärt. Für Unterhefen und Oberhefen der Brauerei wird von einigen Seiten verschiedener, von anderen Untersuchern ziemlich derselbe Aschengehalt angegeben. Im ganzen bewegen sich die Zahlen zwischen 2 Proz. und 7 Proz. Gesamtaschenstoffen, einige Angaben gehen bis über 9 Proz. hinauf. Gut gereinigtes, von Nährflüssigkeit freies, lebenskräftiges

1) L. LILIENFELD u. A. MONTI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XVII, p. 410 (1893). — 2) J. REINKE u. RODEWALD. Untersuch. bot. Laborat. Göttingen, 1881, Heft 2. — 3) WESTRUMB, Crells Ann., 1796, Bd. I, p. 1. — 4) H. BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2), Tome XLVII, p. 59 (1831); MITSCHERLICH, Lieb. Ann., Bd. LVI. p. 356 (1845); Journ. prakt. Chem., Bd. XXXVI, p. 231 (1845); BULL, ROSE. Pogg. Ann., Bd. LXXVI, p. 401 (1849); R. D. THOMSON, Lieb. Ann., Bd. LXXXII, p. 372 (1852). — 5) LIEBIG. Journ. prakt. Chem., Bd. I, p. 44 (1870); A. BÉCHAMP, Compt. rend., Tome LXXIII, p. 340 (1871); M. BÜRKLIN, Centr. Agrik.-Chem., Bd. IV, p. 243 (1873); A. BELOHOUBEK, Just bot. Jahresber., 1875, p. 288; NÄGELI u. O. LOEW, Lieb. Ann., Bd. CXCIII, p. 322 (1878); LOTT, zit. bei DUCLAUX. Traité Microbiolog., Tome III, p. 137. Vgl. bes. auch LAFAR, Techn. Mykologie, p. 528 ff. (1901). Handbuch d. techn. Mykol., Bd. IV, p. 83 (1905).

Material dürfte eher niedere Werte ergeben. GUICHARD[1]) fand für die von ihm untersuchte Hefe 71—72 Proz. Wassergehalt, und von der Trockensubstanz 1,94—2,16 Proz. Aschenbestandteile.

Die Reinasche der Hefen besteht etwa zur Hälfte aus Phosphorsäure und $^1/_3$ ist Kali: Verhältnisse, welche der Zusammensetzung protoplasmareicher Organe allenthalben entsprechen. Ein Mittel aus drei von LINTNER angestellten Analysen ergibt: 50,6 Proz. P_2O_5; 1,34 Proz. SiO_2: 33,49 Proz. K_2O (dabei ein wenig Na_2O); 6,12 Proz. MgO; 5,47 Proz. CaO; 0,56 Proz. SO_3; 0,5 Proz. Fe_2O_3. Auch die älteren Analysen weichen von diesen Werten nicht sehr ab. Eine größere Zahl derselben findet sich in den Zusammenstellungen von WOLFF[2]). Über die Schwankungen des Gehaltes an einzelnen Aschenbestandteilen fehlen exakte Untersuchungen eigentlich noch ganz.

§ 3.

Die Aschenstoffe bei höheren Pilzen.

Die als biologische Untersuchungsobjekte vielbenützten Aspergillus- und Penicilliumarten beanspruchen hinsichtlich ihrer Aschenbestandteile besonderes Interesse, da sie zu jenen Formen gehören, welche man am leichtesten auf differenten Substraten kultivieren kann und bei denen man dadurch die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Asche von den im Substrate vorhandenen Mineralbestandteilen sicherzustellen vermag. Insbesondere sind die in einem der nächsten Paragraphen darzulegenden Erscheinungen, welche nach Weglassung und Substituierung einzelner Substratbestandteile auftreten, viel studiert worden. Weniger bekannt sind die quantitativen Alterationen, welche die Pilzasche im Gesamtgewichte und in den Partialgewichten ihrer Bestandteile je nach der Beschaffenheit des Nährsubstrates erfährt. Im ganzen scheinen die Änderungen, sobald es sich nicht um gewichtige Störungen des normalen Gedeihens der Pilze handelt, nicht sehr bedeutend zu sein. Doch mögen immerhin Anpassungen innerhalb bestimmter, mit den Versuchsbedingungen variierender Grenzen vorkommen, die noch näher festzulegen sind. Wenig kritisch scheinen die Versuche von FERMI[3]) zu sein, welche nur beweisen, daß auch eine Reihe sonst in der Pilzasche fehlender Metalle in bestimmbarem Maße von den Pilzen aufgenommen werden. Bei Penicillium glaucum fand SIEBER[4]) 4,89 Proz. der Trockensubstanz an Asche, wenn der Pilz auf Zuckergelatine kultiviert war, und 0,73 Proz. Asche, wenn Salmiak-Zuckerlösung als Nährsubstrat gedient hatte. MARSCHALL[5]), der die Pilze auf Pepton-Fleischextrakt-Bouillon unter Zusatz von 1 Proz. Weinsäure und 2 Proz. Traubenzucker erzog, bestimmte den Aschengehalt bei Aspergillus niger zu 6,0 Proz., bei Penicillium zu 6,2 Proz., bei Mucor stolonifer zu 6,9 Proz. der Trockensubstanz. Die Sporen von Penicillium enthalten nach CRAMER[6]) 1,9 Proz. Asche, die Sporen von Aspergillus oryzae nach ASO[7]) 5,151 Proz. Asche. Hiervon waren 45,964 Proz. K_2O, 4,131 Proz. Na_2O, 1,038

1) P. GUICHARD, Bull. soc. chim. (3), Tome XI, p. 230 (1894). — 2) WOLFF, Aschenanalysen, Bd. I, p. 134; Bd. II, p. 109 (1880). — 3) S. Anm. 1, p. 713. 4) N. SIEBER, Journ. prakt. Chem., Bd. XXIII, p. 412 (1881). — 5) MARSCHALL, Arch. Hyg., Bd. XXVIII, p. 16 (1897). — 6) E. CRAMER, ibid., Bd. XX, p. 197 (1894). — 7) K. ASO, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. IV, p. 81 (1900).

Proz. CaO, 4,364 Proz. MgO, 4,916 Proz. Fe_2O_3, 39,640 Proz. P_2O_5, 2,0 Proz. SiO_2 und eine Spur Chlor. Für Oidium albicans fand KAPPES[1]) 10,83 Proz. Aschenstoffe, deren Bestandteile schon oben angegeben worden sind. Detaillierte Analysen der Asche der so häufig benutzten Schimmelpilze sind wohl noch wünschenswert, besonders in Hinblick auf die möglichen physiologischen Schwankungen.

Von den übrigen Pilzanalysen beziehen sich die meisten auf die großen Fruchtkörper der Hymenomyceten und andere massige Vegetationskörper von Pilzen.

Die gefundenen Zahlenwerte für Gesamtasche zeigen ziemlich große spezifische Differenzen. So führt v. LÖSECKE[2]) als Prozentgehalte der Pilztrockensubstanz an Aschenstoffen an bei

Fistulina hepatica	6,33	Proz.	Morchella esculenta	9,74	Proz.
Clavaria Botrytis	6,23	„	Agaricus mutabilis	6,46	„
Polyporus ovinus	2,33	„	„ caperatus	6,02	„
Boletus granulatus	6,42	„	„ ulmarius	12,65	„
„ bovinus	6,0	„	„ procerus	7,0	„
„ elegans	6,0	„	„ oreades	10,57	„
„ luteus	6,39	„	„ Prunulus	15,0	„
Agaricus melleus	7,5	„	„ excoriatus	4,34	„
Boletus edulis	6,22	„	Lycoperdon Bovista	9,18	„
Cantharellus cibarius	8,19	„	Tuber cibarium	9,73	„

Auch aus anderen Analysen ist zu schließen, daß der Aschenstoffgehalt des gesamten Fruchtkörpers der Hutpilze etwa 6—7 Proz. der Trockensubstanz beträgt. Doch ist, wie Analysen von MARGEWICZ, STROHMER[3]) und anderen gezeigt haben, der Stiel aschenärmer als der Hut selbst, und vom Hut ist das Hymenium oft die mineralstoffreichste Partie. Sehr ausgeprägt ist die Differenz in den Angaben STROHMERS über Boletus edulis, wo für den Stiel 1,95 Proz., für den Hut 8,29 Proz. Reinasche angeführt wird, was einen Mittelwert von 5,12 Proz. ergibt. Die Differenzen bei MARGEWICZ sind geringer; es enthielt in Prozenten der Trockensubstanz an Aschenstoffen

	Boletus scaber Bull.	Boletus edulis	Agaricus controversus Pers.	Agaricus torminosus Schäff.	Cantharell. cibarius	Agaricus melleus	Boletus aurantiacus
	Proz	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
Stiel	7,2	6,67	5,91	6,43	8,43	8,81	7,47
Hut	9,14	8,10	9,24	7,37	9,93	10,92	9,79
Oberer Teil d. Hutes	7,97	9,29					9,25
Hymenium	8,75	8,45					10,11

Merulius lacrymans enthält nach POLECK 6,33 bis 9,66 Proz. Aschenstoffe. Geoglossum difforme nach CHURCH[4]) 13,87 Proz. Aschenbestandteile; ZEGA[5]) fand an Aschengehalt der Frischsubstanz bei Lactarius piperatus 0,98 Proz. (Wassergehalt 85,7 Proz.) und bei Coprinus comatus 0,49 Proz. (Wassergehalt 94,31 Proz.). Das als Pachyma cocos bekannte Sclerotium

1) S. Anm. 4, p. 712. — 2) A. v. LÖSECKE, Arch. Pharm., 1876, p. 133. — 3) MARGEWICZ, Just bot. Jahresber., 1885, Bd. I, p. 85; STROHMER, Chem. Centr., 1887, p. 165. — 4) A. H. CHURCH, Journ. of Bot., 1875, p. 169. — 5) A. ZEGA, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 362.

enthält nach KELLER[1]) 3,64 Proz. Asche. Im Mutterkornsclerotium fand HEINRICH[2]) 3,417 Proz. Reinasche. Die von PARSONS[3]) untersuchten Sporen von Ustilago Maydis enthielten 5,47 Proz. Gesamtasche.

Zur Illustration, wie sich die Gesamtasche auf die einzelnen Bestandteile verteilt, mögen folgende Zahlenangaben dienen (in Prozenten der Gesamtasche ausgedrückt).

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
Boletus edulis Bull.[4])	57,76	0,87	5,95	2,41	0,98	26,08	8,42	—	3,55
„ luteus L.[4])	58,10	3,99	—	—	0,53	21,74	—	—	—
„ scaber Bull[4])	56,09	1,65	—	—	1,11	20,27	—	—	—
Claviceps purpurea[2])	35,52	1,28	0,98	6,32	1,01	50,56	0,14	—	—
Polyporus officinalis[5])	24,80	2,81	2,27	9,69	—	21,56	2,53	2,33	4,33
Tuber cibarium[6])	25,15	1,10	9,40	0,20	3,20	30,25	4,65	10,0	0,2
Polysaccum pisocarpium[7])	54,34	3,45	0,11	2,30	0,94	21,43	2,31	1,63	1,04

Bei Amanita muscaria fanden HEINISCH und ZELLNER[8]) die Asche sehr kalireich (41—44 Proz.), reich an P_2O_5 (20,77—23,13 Proz.) und Chlor (6,41—6,88 Proz.), aber arm an Kalk (0,21—0,53 Proz.), wie in den meisten voranstehenden Beispielen. An sonstigen Aschenstoffen wurde Mangan öfters gefunden: in Lactarius piperatus durch BISSINGER[9]), von CHATIN[10]) in Tuber cibarium und Terfezia, von FRITSCH[7]) bei Boletus edulis, Polysaccum pisocarpium und Cantharellus cibarius. Der letzterwähnte Autor fand bei diesen Pilzen übrigens auch Spuren von Lithium und Kupfer auf, ferner auch etwas Tonerde. 15,66 Proz. der Asche wurden an Tonerde in Bovista gigantea von NETTLEFOLD[11]) gefunden. Jod soll nach CHATIN in Spuren in Tuber und Terfezia enthalten sein. Den Gehalt zahlreicher Pilze an Kaliumchlorid hat BOURQUELOT[12]) festgestellt.

Die Veränderungen im Gehalte an Aschenstoffen während des Entwicklungsganges sind bei den Pilzen noch wenig untersucht worden. FRITSCH hat in seinen erwähnten Studien Cantharellus cibarius in drei Entwicklungsstadien analysiert, und konnte feststellen, daß die Trockensubstanz von 10,33 Proz. zu 9,21 Proz. und 8,94 Proz. abnahm, während der Aschengehalt von 9,99 Proz. zu 10,4 Proz. und 10,5 Proz. zunahm, was zum Teil auf die Trockensubstanzabnahme und den Verlust an organischem Material zu beziehen ist. Zuletzt trat eine geringe Abnahme an P_2O_5 ein (von 13,1 Proz. auf 12,08 Proz.). Der Kaligehalt nahm hingegen merklich zu (von 58,99 Proz. auf 60,31 Proz.). Nach IWANOFF[13]) dürfte die im Hute der Agaricineen vorhandene Phosphorsäure wesentlich in organischer Bindung vorliegen, während im Stiel sich sowohl anorganische Phosphate als organisch gebundene Phosphorsäure nachweisen lassen.

---

1) J. L. KELLER, Amer. journ. pharm., 1876, p. 553. — 2) R. HEINRICH, Jahresber. Agrik.-Chem., 1894, p. 228. — 3) H. B. PARSONS, Pharm. journ. Tr., 1882, p. 810. — 4) N. SOKOLOFF, Just bot. Jahresber., 1873, p. 597. — 5) SCHMIEDER, Arch. Pharm., Bd. CCXXIV, p. 641 (1886). — 6) CHATIN, Compt. rend., Tome CX, p. 376 (1890). Andere Analysen noch bei WOLFF, Bd. I, p. 134; Bd. II, p. 109. — 7) R. FRITSCH, Arch. Pharm., 1889, p. 193. — 8) W. HEINISCH u. J. ZELLNER, Monatshefte Chem., Bd. XXV, p. 537 (1904). — 9) BISSINGER, Arch. Pharm., 1883, p. 321. — 10) CHATIN, l. c. u. p. 435; ibid., Bd. CXIV, p. 46. — 11) F. NETTLEFOLD, Chem. News, Vol. LV, p. 191 (1887). — 12) E. BOURQUELOT, Bull. soc. mycol., 1894, p. 88. — 13) L. IWANOFF, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVI, p. 363 (1901).

Einige spezielle biologisch interessante Gesichtspunkte ergeben sich noch bezüglich der in Flechten enthaltenen Aschenstoffe. Die Menge derselben wurde sehr verschieden gefunden. CHURCH bestimmte den Aschengehalt des Collema furvum zu 6,57 Proz. der Trockensubstanz: für die übrigen Flechtengruppen finden sich eine Anzahl Analysen bei WOLFF[1]) zusammengestellt, denen entnommen werden kann, daß für die meisten Strauchflechten der Aschengehalt nicht hoch steigt, während die an ihr Substrat angedrückt wachsenden Thalli aschenstoffreicher zu sein pflegen. So enthalten an Asche in Prozenten der Trockensubstanz:

Ramalina fraxinea	2,72	Proz.	Chlorangium Jusuffii	16,01	Proz.
Cladonia rangiferina	1,14	„	Gyrophora pustulata	4,30	„
Usnea barbata	1,32	„	Variolaria dealbata	17,55	„
Cetraria islandica	0,74	„	Parmelia scruposa	10,50	„
Evernia prunastri	3,50	„	Haematomma ventosum	5,26	„
Cladonia pyxidata	6,09	„	Biatora rupestris	9,50	„
„ bellidiflora	1,18	„	Parmelia saxatilis	6,91	„

In bestimmten Fällen ist der hohe Aschengehalt durch einen bedeutenden Gehalt an oxalsaurem Kalk bedingt, was schon BRACONNOT beobachtete (vergl. p. 419). Eingehende Analysen verschiedener Flechten wurden schon von THOMSON, KNOP, GÜMBEL, ULOTH[2]) und späteren Forschern vorgenommen. Der schon erwähnte hohe Gehalt an Kalk tritt in diesen Analysen öfter hervor, auch viel Kieselsäure wurde bei Untersuchung einer Reihe von Flechten konstatiert. Besondere Erwähnung verdient der zuerst von GÜMBEL und JOHN[3]), in neuerer Zeit von MOLISCH[4]) eingehender beobachtete Gehalt an Eisenverbindungen in vielen Flechten, wodurch der Thallus rostbraune Färbung annehmen kann („formae oxydatae" der Systematiker). Die Eiseneinlagerung besteht nach MOLISCH in Körnchen, welche der Außenfläche der Hyphenmembranen anliegen und soll aus einer Eisenoxyduloxydverbindung nicht näher bekannter Art zusammengesetzt sein. MOLISCH fand diese Erscheinung nur bei Urgebirge bewohnenden Krustenflechten, besonders einer Reihe von Lecideaarten. Daß die Zusammensetzung des Substrates auf die Zusammensetzung der Asche von Flechten einen nicht geringen Einfluß hat, ist wohl kaum zu bezweifeln und wird durch Analysen von ULOTH u. a. bestätigt. Doch entbehrt man noch völlig der Anhaltspunkte, welche gesetzmäßigen Beziehungen hier obwalten und die Angelegenheit würde eine umfassendere Bearbeitung von weiteren physiologischen Gesichtspunkten aus wohl verdienen.

§ 4.

Resorption von Aschenstoffen durch Bakterien.

Die hochgradigen und häufig überraschenden Verschiedenheiten, denen wir bei den einzelnen Gruppen und Lebensgenossenschaften der Bakterien auf dem Gebiete der Ernährungslehre begegnen, treten ebenso sehr in Versorgung und Ausnützung der Mineralstoffe hervor, wie hin-

1) WOLFF, Aschenanalysen, Bd. I, p. 135; Bd. II, p. 110. — 2) THOMSON, Lieb. Ann., Bd. LIII, p. 257 (1845); W. KNOP u. G. SCHNEDERMANN, Journ. prakt. Chem., Bd. XL, p. 385 (1847); GÜMBEL, Wiener Denkschriften, Bd. XI; ULOTH, Flora 1861, p. 568. — 3) JOHN, Über d. Ernährg. d. Pflanzen (1819); C. MÜLLER, Hedwigia, Bd. XXXIII, p. 97 (1894). — 4) H. MOLISCH, Die Pflanze in ihr. Bezieh. z. Eisen (1892), p. 21 ff.

sichtlich der Kohlenstoffverbindungen. Wir hatten bereits Gelegenheit, der ohne Beispiel in der Organismenwelt bisher dastehenden Erscheinung zu gedenken, daß bei den Eisenbakterien und Schwefelbakterien nicht organische Substanzen als Substrat der Oxydation und Energiegewinnung dienen, sondern unorganische Verbindungen wie Eisenoxydulsalze bezw. Schwefelwasserstoff. Für solche Bakterien spielt naturgemäß Eisen oder Schwefel eine ganz andere und ungleich tiefer eingreifende Rolle als bei anderen Organismen, und es mögen derartige Anpassungserscheinungen, von denen wir wahrscheinlich viele noch gar nicht kennen, dafür zur Lehre dienen, daß es mißlich ist, aus einigen Versuchen Schlüsse auf Bedarf an bestimmten Mineralstoffen und auf bestimmte Funktionen von Verbindungen der einzelnen Grundstoffe im Organismus in allgemeinerer Weise zu ziehen.

Schon PASTEUR[1]) bemühte sich, für die Essiggärungsbakterien die unbedingt nötigen mineralischen Nahrungsbestandteile zu definieren, und meinte Kali, Magnesia, Kalk, ferner Phosphor in Form von Phosphorsäure seien unbedingt nötig, hingegen Schwefel nicht. Auch HOYER[2]) hat neuerdings diese Frage studiert, allerdings mit den abweichenden Ergebnissen, daß der Schwefel in die Zahl der unentbehrlichen Grundstoffe einzureihen sei, während der Kalk aus der Zahl der nicht entbehrlichen Elemente gestrichen werden kann. 1872 stellte F. COHN[3]) fest, daß die von ihm als „Bacterium Termo" zusammengefaßten saprophytischen Bakterienformen trefflich mit Mineralstoffen versorgt sind, wenn man ihnen die von A. MAYER für Hefe angegebene Mischung: enthaltend 0,1 g phosphorsaures Kali, 0,1 g schwefelsaure Magnesia, 0,01 g dreibasisch phosphorsauren Kalk auf 20 g destilliertes Wasser darreicht; zugleich zeigte COHN, daß das Wachstum der Bakterien nur sehr gering ist, wenn die genannten Aschenstoffe nicht zugesetzt werden. Auch für die harnstoffvergärenden Bakterien konnte v. JAKSCH[4]) analoge Resultate feststellen. NÄGELI[5]) betrat neue Wege der Forschung, als er daran ging, nicht nur qualitative Variationen der mineralischen Nahrung unter Weglassung und Zufügung einzelner Salze anzubringen, sondern auch das quantitative Mischungsverhältnis der Mineralstoffe in seinem optimalen Punkte sicherzustellen. NÄGELI empfahl bei geringem Bedarf der Mikroben an organischer Nahrung folgende Nährlösung: Wasser 100, weinsaures Ammon 1, K_2HPO_4 0,1, $MgSO_4$ 0,02; $CaCl_2$ 0,01; verlangen die Bakterien eine bessere C- und N-Quelle, so tritt folgende Nährlösung an die Stelle der ersten: Wasser 100; Eiweißpepton 1 (statt dessen auch Rohrzucker 3 Teile, Ammontartrat 1 Teil); K_2HPO_4 0,2; $MgSO_4$ 0,04; $CaCl_2$ 0,02. Letztere Gewichtssätze sollen für pathogene Arten auf $^2/_3$ oder $^1/_2$ herabgesetzt werden. Aus der Beobachtung NÄGELIS, daß Nährlösungen, welche Kali, Rubidium- oder Caesiumsalz enthalten, sich rascher und viel stärker nach Impfung mit Spaltpilzen trüben, als Nährlösungen, denen alle drei genannten Grundstoffe mangeln, werden wir heute nicht mehr direkt auf eine Ersatzfähigkeit dieser Metalle untereinander schließen, wie es NÄGELI tat, da in diesen Versuchen außerordentliche Vorsichtsmaßregeln zur Ausschaltung von Spuren

1) L. PASTEUR, Études sur le vinaigre (1868). Auch W. v. KNIERIEM u. A. MAYER, Landw. Versuchstat., Bd. XVI, p. 314 (1873). — 2) HOYER, Centr. Bakt. (II), Bd. III, p. 873 (1898). — 3) F. COHN, Beitr. z. Biolog. d. Pfl., Bd. I, Heft 2, p. 196 (1872). — 4) R. v. JAKSCH, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. V, p. 395. — 5) C. NÄGELI, Untersuch. üb. nied. Pilze (1882), p. 66, 68, 55.

Kalisalz noch fehlten. Allerdings muß zugegeben werden, daß für einzelne bestimmte Bakterienarten nach neueren genauen Versuchen von O. LOEW[1]) die Vertretbarkeit von Kalisalzen durch Rubidiumsalze nicht außer Bereich der Möglichkeit liegt, und parallele Beobachtungen auch für Schimmelpilze seitens BENECKE und GÜNTHER[2]) vorliegen, worauf noch zurückzukommen sein wird. Es unterliegt aber keinem Zweifel, daß die von KAPPES geäußerten Ansichten, daß Kalisalze durch Natronsalze, und Kalksalze durch Magnesiumsalze völlig ersetzt werden können, durch ungenaue Versuchsanstellung bedingt waren. Für Bac. prodigiosus haben auch neue Untersuchungen von SAMKOW[3]) bestätigt, daß die von NÄGELI und COHN als hinreichende und nötige Nahrung erkannten Mineralsalze dargereicht werden müssen, wenn der Mikrobe normal gedeihen soll. Speziell die Notwendigkeit der Versorgung mit Magnesiumsalz tritt hier sehr schlagend hervor, indem bei Nichtdarreichung von $MgSO_4$ die Pigmentbildung ausbleibt. Daß sich der Mikrobe ohne $MgSO_4$ überhaupt (wenn auch pigmentlos) bis zu einem gewissen Grade entwickelt, dürfte vielleicht durch minimale Mg-Spuren ermöglicht sein. Eine andere Mikrobenform (Bacill. ruber indicus) fand HEFFERAN[4]) hingegen auf Asparaginnährboden ohne Mg-salzzusatz, normal Farbstoff bildend. Ein Gegenstück hierzu bieten die Beobachtungen von FRAENKEL[5]), wonach verschiedene Bakterien (Coli, Pyocyaneus, Friedländers Bacill. pneumoniae u. a.) durch $MgSO_4$-Zusatz oder Calciumchlorid in ihrem Wachstum geradezu gehemmt werden. Natürlich darf man daraus nicht ohne weiteres auf eine Entbehrlichkeit der Magnesiumsalze schließen. Unter bestimmten Ernährungsbedingungen scheint nach SAMKOW für Prodigiosus auch Gegenwart von Chlor nötig zu sein. Doch dürfte Chlor meist für das Gedeihen von Bakterien entbehrlich sein, was PROSKAUER und BECK[6]) für Bac. tuberculosis in allgemeiner Form behauptet haben. Auch der Kalkgehalt der Nährlösung dürfte kaum in allen Fällen eine unerläßliche Vorbedingung für normale Bakterienvegetation sein. Dies ist sowohl aus Erfahrungen von O. LOEW[7]) zu schließen, als auch aus der von WINOGRADSKY[8]) gefundenen Tatsache. daß die Nitrosomonaden und Nitrobacter in kalkfreiem Substrat völlig normal wachsen; übrigens ist für die letzteren Bakterien wohl auch Chlor nicht notwendig. Bezüglich der Eisensalze fehlen sichere Erfahrungen fast gänzlich.

In neuerer Zeit ist übrigens die Methodik, wie sie NÄGELI bezüglich der Erforschung der biochemischen Bedeutung von Mineralsalzen für Bakterien angebahnt hatte, sehr in den Hintergrund getreten, da die verschiedenen biologisch wichtigen Spaltpilzformen nur unter Beibehaltung ihres natürlichen Substrates und ihrer natürlichen Lebensbedingungen isolierbar waren, und viele derselben auf künstlich zusammengesetzten Substraten normal nicht gedeihen. Da ist natürlich eine Kontrolle der Mineralstoffdarreichung entweder sehr schwierig oder gar nicht ausführbar. Die Schwierigkeiten werden noch dadurch vermehrt, daß es gar nicht ausgeschlossen ist, daß bestimmte Aschenstoffe von

1) O. LOEW, Bot. Centr., Bd. LXXIV, p. 202 (1898). — 2) BENECKE, Bot. Ztg., Bd. LIV (I), p. 97 (1896); Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXVIII, p. 487 (1895); GÜNTHER, Dissert. Erlangen, 1897. — 3) S. SAMKOW, Centr. Bakt. (II). Bd. XI. p. 305 (1903). — 4) M. HEFFERAN, Centr. Bakt. (II), Bd. XI, p. 523 (1904). — 5) FRAENKEL, Centr. Bakt., Bd. XVII, p. 32; F. DIENERT, Compt. r., Tome CXL, p. 273 (1905). — 6) PROSKAUER u. BECK, Zeitschr. Hyg., Bd. XVIII, p. 128. — 7) O. LOEW, Flora 1892, p. 390. — 8) WINOGRADSKY, Centr. Bakt. (II), Bd. II, p. 423 (1896); Bd. V, p. 432 (1899).

saprophytischen, besonders aber parasitischen Formen nur in organischer Bindung assimilierbar sind, wie es ja auch im tierischen Organismus vielfach der Fall ist. Eine weitere Komplikation liegt in dem Umstande, daß die günstigste Konzentration der einzelnen Mineralsalze, welche lebensnotwendig sind, bei den einzelnen Mikrobenformen verschiedenen spezifischen Differenzen unterworfen ist, so daß wir mit einer und derselben Nährlösung unter Umständen sehr verschiedene Nährerfolge erzielen. Besondere Beachtung verdienen jene Mikrobenformen, welche an sehr verdünnte Nährlösungen angepaßt sind, und nicht wenige von ihnen vermögen mit den geringen Substanzmengen, welche das destillierte Wasser unserer Laboratorien enthält, trefflich auszukommen. PAPENHAUSEN [1]) gelang es, 10 Bakterienarten aus verschiedenen Proben destillierten Wassers zu erziehen, doch entwickelten sich hiervon allerdings nicht sämtliche weiter, sobald sie in destilliertes Wasser ausgesäet worden waren. Zu dieser beachtenswerten Lebensgenossenschaft, welche wir passend „Bakterien des reinen Wassers" nennen, scheinen manche Formen der Proteusgruppe zu gehören und bestimmte Vibrioformen. Die Untersuchung dieser Formen und ihrer Biologie in den natürlichen reinen Gewässern, die sehr wenig organische Substanzen enthalten, ist noch nicht in wünschenswertem Maße durchgeführt. Andererseits sind Bakterien dazu befähigt, in Mineralsalzlösungen von relativ sehr hoher Konzentration zu leben, beziehungsweise sich konzentrierten Salzlösungen anzupassen. Über Anpassung an konzentrierte Kochsalzlösungen besitzen wir Untersuchungen von FREYTAG und von HAFKINS [2]); LEWANDOWSKY [3]) gelang es vor kurzem, durch Überimpfen in Nährbouillon mit 25 Proz. NaCl aus Gartenerde und Kuhkot zwei Mikrobenformen zu isolieren, welche noch relativ gut in dieser Salzlösung gedeihen; KCl scheint in isotonischen Lösungen ebenso zu wirken. Es dürfte aber auch nicht an Arten fehlen, welche nicht nur konzentrierte Salzlösungen vertragen, sondern auch in verdünnteren Lösungen ihr Wachstumoptimum nicht entfalten, weil sie dauernd auf höheren osmotischen Druck gestimmt sind, dessen Einhaltung zu den nötigen Lebensbedingungen gehört. Nach den Erfahrungen WOLFS [4]) gedeihen Bakterien auf den gebräuchlichen Nährsubstraten noch, wenn mindestens 50 Proz. Wassergehalt darin geboten ist; bei weiterem Sinken des Wassergehaltes tritt Wachstumshemmung ein. Da nach Feststellungen von A. FISCHER [5]) die Plasmolyse von Bakterien selbst noch in 5—10 Proz. KNO_3 zurückgeht, so ist anzunehmen, daß sich auch diese den Schimmelpilzen an Anpassungsfähigkeit an osmotische Leistungen nachstehenden Organismen an die erwähnten Salzkonzentrationen noch akkommodieren können.

Eine gänzliche Verschiebung der Aschenstoffbedürfnisse muß natürlich eintreten, wenn irgend ein Bestandteil der mineralischen Nahrung zur Ausübung bestimmter Funktionen herangezogen wird, so zu Oxydationsprozessen und Energiegewinnung, wie wir derartige Erscheinungen schon bei den Nitratbildnern Denitrifikationsmikroben, Eisenbakterien und Schwefelbakterien kennen. Für Nitrobacter hat die an das Nitrit gebundene Base (K, Na) naturgemäß eine ganz andere Bedeutung, als

1) O. PAPENHAUSEN, Pharm. Ztg., Bd. XLVI, p. 1004 (1901). — 2) C. J. DE FREYTAG, Chem. Centr., 1890, Bd. II, p. 449; HAFKINS, Ann. Inst. Pasteur, Tome IV, p. 363 (1890). — 3) F. LEWANDOWSKY, Arch. Hyg., Bd. XLIX, p. 47 (1904). — 4) L. WOLF, ibid., Bd. XXXIV, p. 200 (1899). — 5) A. FISCHER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXVII, p. 151 (1895). Über in NaCl-Lösung lebende Bakterien auch WEHMER, Centr. Bakt. (II), Bd. III, p. 209 (1897).

für jene Mikroben, welche nicht diese großen Massen Alkalinitrit verarbeiten müssen, um ihr Leben zu fristen; daran ändert es auch nichts, wenn nur das Anion NO_2 aus gänzlich dissoziierten Lösungen verarbeitet wird, weil besondere Maßnahmen nötig werden, um die rückbleibenden Kationen unschädlich werden zu lassen, und wahrscheinlich Gegenreaktionen (Säureproduktion) hierzu ins Spiel kommen. Für die Salpetergärung ist das Ansteigen der Alkaleszenz nachgewiesen (vgl. p. 113). Nach anderen Richtungen hin wird die Heranziehung von Eisenoxydulsalzen zu den vitalen Oxydationsvorgängen bei den Eisenbakterien, deren nähere Kenntnis wir WINOGRADSKY[1]) verdanken, und welche bereits p. 414 eingehendere Darstellung erfahren haben, besitzen. Diese Mikroben sind leider in künstlicher Reinkultur noch nicht erhalten worden, und so muß es dahingestellt bleiben, inwiefern die zuerst von MOLISCH[2]) festgestellte Erscheinung, daß auch Manganosalz in ähnlicher Weise verarbeitet wird, den Eisenoxydulsalz oxydierenden Bakterien selbst, oder verwandten, davon noch nicht getrennten Mikrobenformen zukommt. JACKSON[3]) hat übrigens Manganbakterien auch in natürlichen Gewässern gefunden; nach diesem Autor kommt bei anderen Bakterien vielleicht auch dem Aluminium eine dem Mn und Fe parallele Rolle zu. Dieses Gebiet ist noch viel zu wenig erforscht, als daß man die Reihe der vorkommenden Prozesse als völlig bekannt ansehen dürfte. Wie wir gleichfalls in Behandlung der Energiegewinnung aus anorganischen Substraten und der Beschaffung von Sauerstoff aus Verbindungen (p. 484) darlegen konnten, spielen Schwefelverbindungen bei vielen Bakterien eine verschiedenartige und hochbedeutsame Rolle im Getriebe des Stoffwechsels. Während die Beggiatoaarten SH_2 zu S und SO_4 in ihrem Organismus oxydieren, und die bei diesem Verbrennungsprozesse gelieferte Energie ausnützen, reduzieren andere und zwar anaërobe Bakterien Sulfate zu SH_2 und versorgen sich hierdurch mit dem nötigen Sauerstoff. Daß auch diese Prozesse den Aschenstoffwechsel in ganz andere Bahnen lenken, als wir sie bei den täglich zu beobachtenden aëroben Organismen kennen, ist schon jetzt, da wir noch keinen hinreichenden Einblick in die Eigenart dieser Vorgänge besitzen, eine kaum anzuzweifelnde Sache.

Wenn wir in den bisherigen Darlegungen voraussetzten, daß die dargebotene Mineralstoffnahrung in Form löslicher Verbindungen präexistiert, so haben wir noch zuzufügen, daß für die Bakterien zahlreiche Möglichkeiten bestehen, sich auch unlösliche Mineralstoffe durch Vermittlung von Lebensprozessen zugänglich zu machen. Wir werden a priori an die produzierte Kohlensäure und deren lösende Wirkungen auf Erdalkaliphosphate etc. denken dürfen, aber auch an die so häufig produzierten organischen Säuren, vielleicht auch an Alkaliproduktion. Tatsächlich sind nun solche Lösungsvorgänge auch bekannt. Für Choleravibrionen hat KAUFMANN[4]) nachgewiesen, daß dem Nährboden zugesetzte unlösliche Erdalkalisalze in gewissem Grade resorbiert werden. Die Zersetzung von Knochenmehl durch Bakterien des Bodens hat STOKLASA[5]) verfolgt. Ja, nach STUTZER und HARTLEB[6]) soll selbst bei der

---

1) WINOGRADSKY, Bot. Ztg., 1888, p. 261. — 2) MOLISCH, Die Pflanze in ihr. Bezieh. z. Eisen (1892), p. 60. — 3) D. JACKSON, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 145; C. A. NEUFELD, Zeitschr. Unters. Nahr.- u. Genußm., Bd. VII, p. 478 (1904). — 4) R. KAUFMANN, Dissert. Heidelberg, 1898. — 5) J. STOKLASA, Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., Bd. IV, p. 10 (1901). — 6) A. STUTZER u. R. HARTLEB, Bot. Centr., Bd. LXXXVII, p. 85 (1901); Chem. Centr., 1899, Bd. I, p. 1249.

Zerstörung von Zement in Wasserbauten eine Lösung durch bakterielle Stoffwechselvorgänge in Frage kommen.

§ 5.
Resorption von Aschenstoffen bei Sproßpilzen.

PASTEUR[1]) hat zuerst bewiesen, daß Hefe ohne Gegenwart von Aschenstoffen einer Zuckerlösung in geringer Menge zugesetzt, nicht imstande ist, eine Gärung in nachweisbarem Grade hervorzurufen. Durch Hinzufügung eines Quantums Hefeasche konnte PASTEUR sofort Wachstum und Gärtätigkeit in dieser Probe einleiten. Welche Bestandteile der Hefeasche diese unerläßliche Vorbedingung für Hefewachstum und Gärung bilden, hat erst 1869 A. MAYER[2]) näher festgestellt; auf Grund genauer analytischer Erfahrungen über die Zusammensetzung der Hefeasche gelang es ihm, ein künstliches Salzgemisch herzustellen, welches die Hefeasche völlig ersetzt, aus dem aber kein Bestandteil ohne Verlust der Wirksamkeit weggelassen werden darf. Die Mischung bestand aus 0,1 g KH_2PO_4, 0,01 g $Ca_3(PO_4)_2$, 0,1 g $MgSO_4$ auf 20 ccm Wasser. Für K, PO_4, SO_4, Mg konnte MAYER völlige Unentbehrlichkeit dartun; Kalk fand er zwar entbehrlich, doch günstig wirkend; Eisen hielt MAYER nicht für unbedingt nötig. Im wesentlichen waren diese Resultate richtig; mit einer kleinen Modifikation hinsichtlich der Bedeutung des Eisens können wir sie heute noch als gültig ansehen. Durch Weglassung eines bestimmten Stoffes aus der MAYERschen Mischung tritt alsbald Störung von Wachstum und Gärtätigkeit ein. Wie empfindlich aber die Reaktion auf Zufügen der kleinsten Menge des fehlenden Stoffes sein kann, hat VILLE[3]) sehr lehrreich dadurch erwiesen, daß schon ein Zusatz von 0,0005 g PO_4 auf 1000 ccm Gärflüssigkeit hinreicht, um in der phosphorsäurefreien Lösung merkliche Alkoholgärung anzuregen.

Im Anschlusse an seine übrigen Pilzernährungsversuche glaubte NÄGELI[4]) auch für die Hefe annehmen zu dürfen, daß Kalisalze erfolgreich durch beliebige andere Leichtmetallsalze substituiert werden können, und daß ähnlich Ca-, Mg-, Ba-, Sr-Salze einander zu ersetzen vermögen. Dies hat sich jedoch durch die sehr genauen Untersuchungen WINOGRADSKYS[4]) nicht bestätigen lassen, und auch BOKORNY[5]) kam zum Resultate, daß weder K noch Mg-Salze durch die Salze eines entsprechenden anderen Metalles vertreten werden können.

WINOGRADSKY arbeitete mit Mycoderma vini, für welchen Sproßpilz schon früher A. SCHULZ[6]) die von MAYER für Bierhefe festgestellten Resultate vollkommen identisch wiedergefunden hatte. Bei Ersatz des Kalisalzes durch das entsprechende Lithium-, Caesium- oder Natriumsalz blieb jede Entwicklung des Pilzes aus; nur Rubidiumsalz war imstande, eine Entwicklung des Mycoderma zu gestatten. Hingegen konnte Magnesiumsalz durch kein anderes Metallsalz ersetzt werden. Kalkzusatz fand WINOGRADSKY nicht unbedingt erforderlich. Die früher nicht hinreichend ge-

---

1) L. PASTEUR, Ann. chim. phys. (3), Tome LVIII, p. 388. — 2) A. MAYER, Untersuch. üb. d. alkohol. Gärg. (1869), p. 16. — 3) G. VILLE, Compt. rend., Tome CXI, p. 158 (1890). — 4) S. WINOGRADSKY, Arbeit. St. Petersburg. Naturf.-Ges., Bd. XIV, p. 132 (1884). — 5) TH. BOKORNY, Pflüg. Arch., Bd. XCVII, p. 134 (1903); Centr. Bakt. (II), Bd. XI, p. 15 (1903). — 6) A. SCHULZ, Ann. Önolog., Bd. VII, p. 115 (1877); Just bot. Jahresber., 1877, p. 84.

würdigte Tatsache, daß Hefe ohne Darreichung von Kalksalzen zu Wachstum und Alkoholgärung befähigt ist, wurde späterhin durch die Versuche von O. LOEW[1]) und von MOLISCH[2]) bestätigt. Wenn nun auch an der Tatsache, daß sich alle Lebenstätigkeiten der Hefezelle ohne Zutritt von Kalksalzen ungestört abspielen können, nicht zu zweifeln ist, so sprachen mehrfache in der Praxis gesammelte Erfahrungen[3]) entschieden dafür, daß ein Kalkgehalt des Nährsubstrates hervorragend günstigen Einfluß auf die Entwicklung der Hefe nimmt; und in der Tat haben Untersuchungen von KOSSOWICZ[4]) ergeben, daß Calcium sowohl als Phosphat wie als Chlorid die Vermehrung der Hefe und die Gärungstätigkeit wesentlich fördert. Nähere Aufklärungen, wie man sich diesen Einfluß von Kalksalzen zu denken hätte, fehlen jedoch bisher. Die Frage, ob das Eisen zu den lebenswichtigen Grundstoffen für Sproßpilze gehört, ist vor den Arbeiten von MOLISCH kaum in Angriff genommen worden. MAYER hielt Eisensalze für entbehrliche Aschenbestandteile; MOLISCH, dem es gelang nachzuweisen, daß man bei Zusatz einer kleinen Menge Eisensalz das nahezu dreifache Erntegewicht gegenüber eisenfrei belassenen Hefekulturen in der gleichen Zeit erhält, neigt sich zur Ansicht, daß Gegenwart kleiner Mengen von Eisensalzen zu den unentbehrlichen Lebensbedingungen der Pilze gehört. Wenn auch vieles für die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung spricht, so darf doch nicht unbeachtet bleiben, daß es bisher nicht gelungen ist, absolut eisenfreie Pilzkulturen zu erzielen, und MOLISCH hatte außerdem noch die seither genauer bekannten chemischen Wachstumsreizwirkungen, zu denen außer vielen anderen Schwermetallverbindungen auch Fe-Verbindungen ausnehmend befähigt sind, unbeachtet gelassen. Nach KOSSOWICZ ist jedoch die Wachstumssteigerung nach Eisenzusatz lange nicht so intensiv wie die Reaktion auf Kalkzufuhr. Übrigens ist es bei derartigen Versuchen auch unerläßlich, mit reinen Hefekulturen bestimmter Rassen und mit gleichen Aussaatquanten zu arbeiten, so daß eine Neubearbeitung dieses Themas mit modernen Methoden wohl angebracht erschiene. Endlich ist auch die Frage bezüglich der lebenswichtigen Schwefelverbindungen nicht leicht zu behandeln, und schon MAYER fiel es auf, daß schon die geringen als Verunreinigungen anderer Nährstoffe anwesenden S-Mengen zur Ernährung der Hefe geraume Zeit ausreichen und ein Sulfatzusatz daher nicht nötig erscheint. In neuerer Zeit hat STERN[5]) die Frage nach der Notwendigkeit von Schwefelverbindungen für Hefe experimentell besser zu prüfen vermocht, als er sich des absolut schwefelfrei herstellbaren Asparagins als Nährstoff bediente. Eine eingehendere Feststellung aller jener Bindungsarten, in welchen Schwefel für Hefe assimilierbar ist, steht eigentlich noch aus; bekannt ist die Deckung des S-Bedarfes aus Sulfat, Thiosulfat, Eiweißstoffen; voraussichtlich ist auch Cystin und Cystein geeignet. Die Schwefelwasserstoffbildung durch Hefe aus Sulfat, Thiosulfat, Schwefel wurde schon erwähnt. Hierüber hat BEIJERINCK[6]) Angaben gemacht und man kann durch gleichzeitige Zufügung von basischem Wismutnitrat durch die Schwärzung des weißen Wismutsalzes nach NASTUKOFF[7]) die Sulfidbildung bequem nachweisen.

1) O. LOEW, Flora 1892, p. 390. — 2) H. MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CIII (I), p. 561 (1894). — 3) Vgl. LAFAR, Techn. Mykologie, p. 530 (1901). Handb. d. techn. Mykol., Bd. IV, p. 85 (1905). — 4) A. KOSSOWICZ, Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., Bd. VI, p. 731 (1903). — 5) A. L. STERN, Proc. chem. soc., 1898, p. 182. — 6) BEIJERINCK, Centr. Bakt. (II), Bd. VI, p. 194. — 7) NASTUKOFF, Compt. rend., Tome CXXI, p. 535 (1895).

Über die Folgen des Eingreifens von Chloriden, Natriumsalzen oder Kieselsäure in den Stoffwechsel von Sproßpilzen ist bisher nichts bekannt geworden. Alle diese Substanzen können unter den verschiedensten Verhältnissen ohne ersichtliche Wirkungen zugesetzt und entzogen werden. Nach manchen Beobachtungen zu urteilen, dürfte Darreichung von bestimmten Aschenstoffen (P, S) in organischer Bindung Vorteile für die Ernährung der Hefe bieten. So dürfte sich auch die günstige Wirkung der Bierwürze in Bezug auf Aschenstoffe erklären lassen. Von künstlichen Nährstoffgemischen fand CHRZACZ[1]) eine Lösung von 10 g Zucker, 0,2 g $Mg(H_2PO_4)_2$, 0,2 g $Ca(H_2PO_4)_2$, 0,2 g K_2SO_4 und 0,5 g Asparagin in 100 g Wasser noch am besten.

Es ist natürlich auch bei dem Stoffwechsel der Sproßpilze in Betracht zu ziehen, daß sich die Leistungen der einzelnen Bestandteile der dargereichten mineralischen Nahrung qualitativ wie quantitativ mit Variation verschiedener Lebensbedingungen ändern können und wahrscheinlich auch ändern müssen. Doch fehlen hierüber noch alle experimentellen Erfahrungen. Von dieser Fragestellung aus wäre u. a. zu prüfen, wie der Einfluß konzentrierter Mineralstofflösungen beschaffen ist und ob da ausschließlich osmotische Mehrleistungen und damit zusammenhängende Regulationen in Betracht kommen. Handelt es sich nur um solche, so müßten natürlich in isosmotischen Lösungen verschiedenartiger Substanzen die gleichen Erscheinungen zutage treten. Wie WEHMER[2]) gezeigt hat, vegetiert eine Hefeart in Häringslake von 15 Proz. Salzgehalt, eine Adaption, welche von den Bier- und Weinhefen in osmotischer Hinsicht kaum erreicht wird.

§ 6.

Die Resorption von Aschenstoffen bei höheren Pilzen.

Noch MULDER[3]) hatte 1844 die Frage offen gelassen, ob die Pilze überhaupt zu ihrer Ernährung der Darreichung von Aschenstoffen bedürfen. Durch die physiologischen Erfahrungen an anderen Thallophyten geleitet, kam man freilich bald nachher zur Ansicht, daß die Aufnahme und Verarbeitung von Mineralstoffen zu den unentbehrlichsten Lebensverrichtungen aller Pilzformen gehören. Die ersten exakten Arbeiten über den Bedarf an Mineralstoffen bei Pilzen waren allerdings erst die verdienstvollen Untersuchungen über Aspergillus niger von RAULIN[4]) (1869). Seither sind insbesondere dieser Schimmelpilz und einige andere Schimmelpilzformen viel untersucht worden, andere Pilze jedoch nur sehr wenig, und es muß dahingestellt bleiben, inwieweit wir das Recht haben, die an Aspergillus gewonnenen Resultate auf das ungeheuere Heer verschiedenartiger Organismen, die wir Pilze nennen, verallgemeinernd zu übertragen.

RAULIN bediente sich bei seinen Versuchen einer empirisch ermittelten kompliziert zusammengesetzten Nährlösung. Dieselbe enthielt:

---

1) T. CHRZACZ, Centr. Bakt. (II), Bd. XIII, p. 149 (1904). — 2) WEHMER, Centr. Bakt. (II), Bd. III, p. 209 (1897). — 3) MULDER, Physiol. Chem., p. 402 (1844). — 4) RAULIN, Ann. sc. nat. (5), Tome II, p. 224 (1869); Compt. rend., Tome LVI, p. 229 (1870).

1500 T.	Wasser	0,6 T.	Kaliumkarbonat
70 „	Kandiszucker	0,25 „	Ammoniumsulfat
4 „	Weinsäure	0,07 „	Zinksulfat
4 „	Ammoniumnitrat	0,07 „	Eisensulfat
0,6 „	Ammoniumphosphat	0,07 „	Kaliumsilikat
0,4 „	Magnesiumkarbonat		

Zum optimalen Wachstum darf nach RAULIN kein einziger dieser Bestandteile weggelassen werden. Es entsteht sonst ein Ernteausfall, welcher für die einzelnen Substanzen verschieden groß ist. Es vermindert sich das Erntegewicht nach RAULINS Feststellungen

auf $^1/_{153}$ bei Weglassung des Ammoniak
„ $^1/_{182}$ „ „ der Phosphorsäure
„ $^1/_{91}$ „ „ des Magnesium
„ $^1/_{25}$ „ „ der Schwefelsäure
„ $^1/_{10}$ „ „ des Zinksalzes
„ $^1/_{2,7}$ „ „ des Eisensalzes
„ $^1/_{1,4}$ „ „ des kieselsauren Kali

Die daraus berechneten „spezifischen Utilitätswerte“ der einzelnen Substanzen stellen sich dann folgendermaßen dar:

Ammoniakstickstoff	17	Schwefelsäure	346
Kali	64	Zink	953
Phosphorsäure	157	Eisen	857
Magnesium	200	Kieselsäure	320

Von Ammoniak-N sind relativ die größten Quantitäten nötig, von Zink und Eisen die kleinsten. Hervorgehoben sei, daß RAULINS Lösung frei von Kalksalzen war.

Während wir in den Untersuchungen CUGINIS[1]), die etwas später angestellt wurden, die Unterscheidung von „unentbehrlichen“ und „entbehrlichen“ Aschenstoffen in Analogie der Feststellungen für Hefe und Bakterien festgehalten finden (CUGINI nennt als unentbehrlich K, Mg, PO_4, Fe, SiO_2) hat RAULIN diese Gruppierung aufgegeben, wohl in der richtigen Erkenntnis, daß eine scharfe Grenze nicht unter allen Umständen hier aufzustellen ist.

In viel schärferer Form und vielfach in neuer Fragestellung nahm NÄGELI unter Mitwirkung von O. LOEW[2]) diese Untersuchungen wieder auf. NÄGELI faßte seine Erfahrungen in dem Satze zusammen, daß die Schimmelpilze mit 4 Grundstoffen ausreichend ernährt werden: Schwefel, Phosphor, Kalium, welches aber durch Rubidium oder Caesium vertretbar ist, endlich Calcium, welches durch Magnesium, Baryum oder Strontium ersetzt werden kann. An diesen Resultaten sind nun allerdings in der Folge wesentliche Modifikationen angebracht worden. Nachdem schon WINOGRADSKY, wie erwähnt, für Mycoderma vini die Unentbehrlichkeit von Magnesiumsalzen und die nicht unbedingte Notwendigkeit der Darreichung von Kalksalzen gezeigt hatte, gelangten 1894 BENECKE[3]) und MOLISCH[4]) in methodisch wesentlich besseren Untersuchungen zu

1) G. CUGINI, Nuov. giorn. bot. ital., Vol. VIII, p. 77 (1876). — 2) C. NÄGELI, Sitz.-Ber. Münch. Akad., 5. Juli 1879; Untersuch. üb. d. nied. Pilze, p. 52 (1882). — 3) W. BENECKE, Ber. bot. Ges., Bd. XII; Generalvers.-Heft, p. (105), 1894; Bot. Centr., Bd. LX, p. 195 (1894); Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXVIII, p. 487 (1895); Bot. Ztg., Bd. LIV (I), p. 97 (1896). — 4) H. MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CIII (I), p. 554, 11. Okt. 1894.

dem Resultate, daß Magnesiumsalz ein unentbehrliches Ingrediens für die Nahrung aller untersuchten Pilze darstellt, und weder durch Ca, Be, noch durch eines anderen Grundstoffes Verbindungen ersetzbar ist; daß aber andererseits Kalksalze ohne Schaden in der Nährlösung fortbleiben können und die Schimmelpilze auf absolut kalkfreiem Substrat vollständig normales Gedeihen zeigen. Diese Erfahrungen wurden auch von O. LOEW und von WEHMER[1]) im wesentlichen bestätigt. Schwierigere Probleme stellte die Ausforschung, welche Leichtalkalimetalle von Schimmelpilzen mit vollständigem Erfolge im Stoffwechsel aufgenommen und verarbeitet werden. MOLISCH äußerte sich dahin, daß Kalisalze durch die Salze keines einzigen anderen Metalles der Kaliumgruppe in ihrer Wirkung ersetzt werden können. Auch GÜNTHER, sowie neuestens BOKORNY[2]) traten dieser Meinung bei. Doch hatte bereits WINOGRADSKY an Mycoderma vini beobachtet, daß dieser Pilz bei Substitution des Kalisalzes durch das entsprechende Rubidiumsalz in der Nährlösung ebenfalls Wachstum zeigte, nicht aber bei Substitution des K durch Li, Na, Cs. Kritische Wiederholung dieser Experimente an Schimmelpilzen, wie sie BENECKE vornahm, zeigte nun in der Tat, daß auch unter Verwendung der allerreinsten herstellbaren Rubidiumpräparate[3]) bei möglichst sicherer Ausschließung von Kalispuren in der Nährlösung Aspergillus auskeimt und ein ansehnliches Trockengewicht produziert, allerdings keine schwarzen Conidien hervorbringt, und so offenkundig die minder gute Ernährung dokumentiert. Auch zeigten die Rb-Kulturen starke Oxalsäureansammlung. Mit steigender Konzentration wuchs die Schädlichkeit des Rubidiumsalzes in hohem Maße. Noch schädlicher erwies sich Caesiumsalz. WEHMER stellte die Behauptung auf, daß auch bei ausschließlicher Darreichung von Natriumsalz statt Kalisalz in längerer Zeit ein ansehnliches Pilzerntegewicht erhalten wird. Doch konnten diese Ergebnisse bisher von keinem anderen Forscher bestätigt werden, und BENECKE vermochte in Natriumkulturen vielfach kein stärkeres Pilzwachstum zu beobachten, als in gänzlich alkalifreien Kulturen. Bezüglich der bei Kalimangel eintretenden pathologischen Erscheinungen sei noch auf die Beobachtungen von MOLLIARD und COUPIN[4]) verwiesen. Bisher wurden nur Versuche unter Darreichung von K-Ionen angestellt, Erfahrungen mit komplexen kalihaltigen Ionen und organischen nicht dissoziierten Kaliverbindungen fehlen noch gänzlich. Nicht versäumt sei, darauf hinzuweisen, daß nach HERBST[5]) für die Entwicklung und Ernährung niederer Tiere genau dieselben Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich der Mineralstoffe konstatiert werden können. Worauf die beobachteten physiologischen Verschiedenheiten der Alkalimetalle beruhen, wissen wir auch nicht andeutungsweise. Da diese Stoffe als Hydroxyde in der chemisch analytischen Praxis immer zu demselben Zwecke, nämlich zur Anreicherung von Lösungen an freien OH-Ionen („alkalisch machen") dienen, und Kalilauge und Natronlauge für solche Zwecke ganz identisch angewendet werden, kam es für die weitesten Kreise überraschend, daß K- und Na-Ionen physiologisch ungleichwertig sind; dies ist natürlich auf einseitiger Betrachtungsweise beruhend. Tatsächlich kennen wir

---

1) O. LOEW, Bot. Centr., Bd. LXIII, p. 163 (1895); Pflüg. Arch., Bd. C, p. 335 (1903); C. WEHMER, Ber. bot. Ges., Bd. XIV, p. 257 (1895); Beiträge zur Kenntn. einheim. Pilze, Bd. II, p. 105 (1895). — 2) S. Anm. 5, p. 723. — 3) Über Reinigung von Rubidiumsalzen: W. MUTHMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 1019 (1893). — 4) MOLLIARD u. COUPIN, Compt. rend., 1903, p. 1695. — 5) C. HERBST, Arch. f. Entwicklungsmechanik, Bd. V, p. 649 (1897).

aber auch schwerwiegende chemische Differenzen zwischen den Ionen der Alkalimetalle, und es kann darauf hingewiesen werden, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen K, Cs, Rb, Na, Li sehr ungleich ist. Die Wanderungsgeschwindigkeit von K^+ ist 63,8, ziemlich gleich ist jene von Cs^+ und Rb^+; Na^+ wandert viel langsamer (44), noch langsamer Li^+ (34,7). Ob die darin vorhandenen Beziehungen zur physiologischen Wirksamkeit mehr als äußerliche Analogien sind, läßt sich nicht sagen. Jedenfalls aber spielt auch im Stoffwechsel des Organismus die Wanderungsgeschwindigkeit eine ebenso wichtige Rolle, wie bei Reaktionen außerhalb des Organismus. Zu untersuchen wäre aber ferner noch hinsichtlich der Kalksalze, ob nicht auch bei Schimmelpilzen unter bestimmten Bedingungen Ca^{++}-Ionen in ähnlicher Weise günstig wirken, wie es für Hefe sicherzustellen war. Voraussehen läßt sich eine günstige Wirkung des Calciums zur Bindung von allzureichlich produzierter Oxalsäure.

Von Interesse ist es zu sehen, wie lebhaft Pilze, denen einer der nötigen Grundstoffe in ihrer Nahrung nicht geboten wird, auf minimale Zusätze dieses fehlenden Stoffes reagieren. Als LOEW nur 0,0003 Proz. $MgSO_4$ zu magnesiumfreien Pilzkulturen zufügte, erreichte er bereits einen ganz ansehnlichen Effekt im Erntegewichte im Vergleich zu 0,1 Proz. $MgSO_4$-haltigen Kulturen. BENECKE brauchte zu 100 ccm kalifreier Nährlösung nur 0,01 bis 0,02 mg KCl zuzufügen, um die Aussaat des Pilzes, welche vorher keine Entwicklung zeigte, zum Wachstum anzuregen.

COUPIN[1]) stellte fest, daß das Magnesium in Form aller möglichen Salze zur Resorption kommt; also daß es offenbar auf die Mg^{++}-Ionen ankommt. Ob auch andere Formen der Mg-Darreichung geeignet sind, wissen wir nicht. Derselbe Forscher versuchte ferner zahlreiche Schwefelverbindungen bei Sterigmatocystis nigra mit gutem Erfolge: am besten wirkte Ammonsulfat, also das Ion SO_4^{--}. Als Phosphordarreichung ewies sich wie überall die Phosphorsäure, das Anion PO_4^{---} als die geeignete Nahrung. Natriumhypophosphit wurde nicht assimiliert. Nach eigenen Erfahrungen[2]) vermag sich Aspergillus niger aus oxymethansulfosaurem Ammon mit Schwefel, aus Glyzerinphosphorsäure ausgezeichnet mit Phosphorsäure aus esterartiger Bindung zu versorgen.

Zusatz von Eisensalz in sehr geringer Menge zu der Pilznährlösung war RAULIN bereits als förderlich erschienen. Doch haben späterhin CUGINI sowohl als A. MAYER und A. SCHULZ das Eisen als für die Pilze völlig entbehrlichen Stoff angesehen. Erst 1892 wurde durch MOLISCH die gegenteilige Anschauung zur Geltung gebracht, hauptsächlich auf Grund der Erfahrung, daß sich in allen Pilzen Eisen nachweisen läßt, selbst wenn sie aus möglichst eisenfreien Kulturen stammen (absolut Fe-freie Kulturen herzustellen, erwies sich als nicht erreichbar); ferner aber auch auf Grund der durch MOLISCH bestätigten Erfahrung RAULINS, daß ein Zusatz von Eisensalz das Wachstum von Pilzkulturen hervorragend fördert. Die Versuche von MOLISCH, die Eisenwirkung durch Darreichung von Mn, Co, Ni herbeizuführen, mißlangen; wenn auch einzelne Mangan- und Nickelversuche höhere Erntegewichte lieferten, so

---

1) H. COUPIN, Compt. rend. soc. biol., Tome LV, p. 329, 357, 406 (1903); Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 392 (1903). Für Sterigmatocystis versicolor: COUPIN u. FRIEDEL, ibid., Tome CXXXVIII, p. 1118 (1904). — 2) CZAPEK, Hofmeisters Beitr. chem. Phys., Bd. II, p. 582 (1902).

zeigte doch das Ausbleiben der Conidienentwicklung die Schädigung des normalen Gedeihens an. Nach den Versuchen von RAULIN kommt nun aber auch dem Zinksalz und der Kieselsäure offenbar eine analoge Bedeutung zu wie dem Eisen. Es kann sich hier um nichts anderes als um chemische Wachstums- und Entwicklungsreize handeln, deren Wirkungen sich beim Eisen wahrscheinlich mit der Erfüllung lebenswichtiger Funktionen kombinieren, so das wir das Eisen im Sinne von MOLISCH als unentbehrlichen Nährstoff ansehen. Allerdings wäre der endgiltige Beweis für diese Auffassung noch zu erbringen. Vielleicht tritt das Eisen als notwendiger Bestandteil von Nukleinsäuren (vergl. p. 64), vielleicht auch noch in anderen Formen gebunden als lebenswichtiger Bestandteil der Pilzzelle auf.

Nach KANTER[1]) wirkt Mangan ebenfalls als Wachtumsreiz, ohne Eisen völlig ersetzen zu können; Kupfersalze wirken analog, sind aber schon giftiger, in Co, Zn, Ni nimmt die die stimulierende Wirkung begleitende Giftwirkung stufenweise zu. Es ist natürlich zu weit gegangen, wenn man mit GUSTAVSON[2]) alle Wirkungen der Mineralstoffe als chemische Reizwirkungen ansieht; doch haben die grundlegenden Feststellungen PFEFFERS[3]) erwiesen, wie weit verbreitet kleine Zutaten von Zink, Mangan und anderen Schwermetallsalzen, die ja in der Natur so häufig im Substrat geboten sind, als Reize wirken und in wie abwechslungsreicher Weise diese Wirkungen mit den physiologischen Einflüssen der äußeren Bedingungen in Korrelation stehen. Auf Veranlassung von PFEFFER hat RICHARDS[4]) den Einfluß verschiedener Mineralstoffe auf die Trockengewichtzunahme von Aspergillus kritisch geprüft. Kräftige Reizmittel sind $ZnSO_4$ (wobei aber die Conidien lichtere Färbung aufweisen), $NiSO_4$, $CoSO_4$, auch NaFl und Na_2SiO_3. Aus den Versuchsresultaten von RICHARDS führe ich nachstehende Zahlen an.

Kontrollkultur ohne Zusatz:						
335 mg.	Mit	0,008	Proz.	$ZnSO_4$:	765	mg.
275 „	„	0,130	„	$FeSO_4$:	810	„
250 „	„	0,004	„	NaFl:	405	„
245 „	„	0,008	„	$CoSO_4$:	405	„
280 „	„	0,033	„	LiCl:	720	„
350 „	„	0,004	„	Na_2SiO_3:	575	„
200 „	„	0,033	„	$NiSO_4$:	785	„
205 „	„	0,004	„	$Al_2(SO_4)_3$:	265	„
245 „	„	0,008	„	$MnCl_2$:	370	„

In Zuckerlösung erreicht man mit 0,2 Proz. $FeSO_4$ den besten Reizeffekt. Nickel kommt in seiner Wirkung am nächsten. Für $ZnSO_4$ lag das Optimum zwischen 0,002 und 0,004 Proz. Auch die Erfahrungen von H. SCHULZ[5]), daß minimale Mengen Sublimat, Jod, Brom, $CuSO_4$, arsenige Säure, organische Giftstoffe auf Alkoholgärung erregend einwirken, berühren teilweise einschlägige Tatsachen. ONO[6]) bestimmte bei einem neuerlichen Studium dieser Verhältnisse auch die unter dem Einflusse von verschiedenen Reizstoffen verbrauchte Zuckermenge, so wie das Verhältnis zwischen verbrauchter Nahrung und dem Erntegewicht

1) P. M. KANTER, Dissert. Petersburg, 1903; Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 1416. — 2) G. GUSTAVSON, Just bot. Jahresber., 1882, Bd. I, p. 38. — 3) PFEFFER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXVIII, p. 238 (1895). — 4) RICHARDS, ibid., Bd. XXX, p. 665 (1897). — 5) H. SCHULZ, Pflüg. Arch., Bd. XLII, p. 517 (1888). — 6) N. ONO, Journ. Coll. Scienc. Imp. Un. Tokyo, Vol. XIII (I), p. 141 (1900).

[„ökonomischer Koeffizient“ KUNSTMANN und PFEFFER[1])]. Seine Ergebnisse bringt die nachstehende Tabelle:

% $ZnSO_4$-Zusatz	Pilzernte in g	Verbraucht. Zucker g	Ökonom. Koeffiz.
.	0,262	1,594	6,1
0,0037	0,860	2,429	2,8
0,0074	0,875	2,429	2,8
0,0148	0,785	2,380	3,0
0,0297	0,773	2,340	3,0

Es wird demnach mit steigender Trockensubstanzproduktion mehr Zucker verbraucht und der ökonomische Koeffizient zeigt durch seine Größenabnahme an, daß bei gleichem Ernteergebnis der Zuckerverbrauch geringer ist: d. h. der Zucker wird besser ausgenutzt. Über die Conidienbildung von Aspergillus niger unter dem Einflusse anorganischer Salze sind die Angaben von YASHUDA[2]) zu vergleichen.

In das Gebiet der chemischen Bildungsreize durch anorganische Nahrungsbestandteile zählt übrigens auch die lebhafte Bildung von Oogonien bei Saprolegnia mixta bei Darreichung von Kaliumphosphat 0,1—0,3 Proz. in Zuckerlösung [KLEBS[3])]. In Leucinlösung ist NaH_2PO_4 unwirksam, in saurem Ammoniummalat aber wirksam. Auch auf die Antheridienbildung wirkt das Phosphat ein.

Erwähnung verdient endlich die Verarbeitung von arsenigsauren Salzen durch Schimmelpilze. GOSIO[4]) fand zuerst, daß Penicillium glaucum, Aspergillus glaucus und Mucor mucedo auf Kartoffelbrei, dem auf 1000 g 0,05—0,10 g As_2O_3 zugesetzt war, einen knoblauchartig riechenden, flüchtigen Stoff produzieren, welcher offenbar ein arsenhaltiges Stoffwechselprodukt der Pilze darstellt: Vorbedingung zu dieser Erscheinung ist reichliche Darbietung von Kohlenhydraten. Sulfide des Arsens wurden nicht zersetzt, Kupferverbindungen schwer, Arsenite und Arsenate sehr leicht. Am geeignetesten zur Arsenverarbeitung erwies sich aber in späteren Versuchen GOSIOs Penicillium brevicaule. Welche Arsenverbindung produziert wird, ließ sich damals noch nicht sicher eruieren; es gelang aber in dem entwickelten flüchtigen Stoff Arsen nachzuweisen. Nach Analogie der bei Tellur- und Selendarreichung von tierischen Organismen produzierten Stoffe [Tellurmethyl, Selenmethyl: CZAPEK und WEIL, HOFMEISTER[5])] war es zu vermuten, daß es sich hier um ein organisches Arsin handeln könnte. Die von GOSIO herrührende „biologische Arsenprobe“ gehört zu den feinsten Reaktionen auf Arsen und ist praktisch brauchbar [ABBA, ABEL und BUTTENBERG, GALLI VALERIO und STRZYZOWSKY, MARPMANN[6]). Die Einwände, welche EMMERLING[7]) erhoben

---

1) KUNSTMANN, Dissert. Leipzig, 1895; PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., Bd. I, p. 374 (1897). — 2) A. YASHUDA, Bot. Mag. Tokyo, Vol. XIII (1899). — 3) KLEBS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXIII, p. 119 (1899). — 4) B. GOSIO, Archiv. ital. de biolog., Vol. XVIII, p. 253 (1892); Ber. chem. Ges., Bd. XXV, Ref. p. 346 (1892); Bd. XXX, p. 1024 (1897); Bot. Centr., Bd. LXXXVII, p. 131 (1901). Ferner CSAPODI, Bot. Centr., Bd. LVII, p. 101 (1894); R. MAGGIORA, Centr. Bakt. (II), Bd. XI, p. 237 (1903); P. BIGINELLI, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 1067 u. 1100. — 5) CZAPEK u. WEIL, Arch. exp. Pathol. u. Pharm., Bd. XXXII, p. 451 (1893); F. HOFMEISTER, ibid., Bd. XXXIII, p. 198 (1894). — 6) F. ABBA, Centr. Bakt. (II), Bd. IV, p. 806 (1898); R. ABEL u. P. BUTTENBERG, Zeitschr. Hyg., Bd. XXXII, p. 449 (1899); B. GALLI VALERIO u. STRZYZOWSKI, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 63; MARPMANN, ibid., 1900, Bd. II, p. 1187. Vgl. auch W. HAUSMANN, Hofmeisters Beitr., Bd. V, p. 397 (1904) für die in Aktinien symbiontisch lebenden Algen. — 7) O. EMMERLING, Ber. chem. Ges., Bd. XXIX, p. 2728 (1896); Bd. XXX, p. 1026 (1897).

hatte, sind nicht bestätigt worden. MAASSEN[1]) hat gezeigt, daß sowohl Schimmelpilze als Bakterien, ganz analog Tieren, auch selenige Säure und tellurige Säure unter Formierung von knoblauchartigen flüchtigen Verbindungen verarbeiten. Es soll sich aber nicht um Tellur- und Selenmethyl, sondern um die Äthylverbindungen handeln. Die von Penicillium brevicaule auf Arsenitnährboden produzierte Verbindung ist nach BIGINELLI[2]) und MAASSEN in der Tat auch Diäthylarsin $AsH\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$.

Kleine Dosen Arsen stimulieren übrigens auch das Wachstum [ORLOWSKI[3])].

Es ist selbstverständlich nicht ausgeschlossen, daß noch andere Mineralstoffe, besonders jene, welche in Spuren weitverbreitet in der Natur vorkommen, für den Stoffwechsel der Pilze seltener oder häufiger eine Bedeutung besitzen. Insbesondere wäre an katalytische Wirkungen verschiedener Art innerhalb der Zelle zu denken. Daß Substanzspuren, z. B. von Kupfer, exquisit Wirkungen in der angedeuteten Weise entfalten, haben die wichtigen Untersuchungen von TITOFF[4]) über Hemmungen der Sulfitoxydation unzweideutig erwiesen. Solche Verhältnisse sind gewiß für die Physiologie äußerst beachtenswert, doch liegen experimentelle Arbeiten über diese Frage noch nicht vor. Daß Bestandteile der mineralischen Nahrung mit wachsender Konzentration eine von der osmotischen Wirkung unabhängig steigende spezifische Wirkung auf den Pilzorganismus entfalten, zeigt uns das erwähnte, von BENECKE eruierte Verhältnis des Kalium, Rubidium, Caesium, von welchen die beiden letzteren gegenüber dem Kalium sehr deutlich in isomotischen Lösungen von gewissen Konzentrationen angefangen toxische Wirkungen entfalten, besonders das Caesium, während mindestens dem Rubidium nach den vorliegenden Erfahrungen durchaus nicht jeder Wert als Alkalinahrung abgesprochen werden kann. Minder ausgesprochen dürften sich analoge Erfahrungen auch hinsichtlich anderer Aschenstoffe ergeben, und schließlich wirkt das Eisen in größeren Konzentrationen ebenfalls toxisch. Bei hohen Konzentrationen werden sich wahrscheinlich auch sonst indifferente Substanzen als hemmend erweisen, unabhängig von der rein osmotischen Wirkung. Traubenzucker und Kalisalpeter dürften aber Substanzen sein, die erst durch hohe osmotische Wirkung schädigen. Nach ESCHENHAGEN[5]) wächst Penicillium noch auf 55 Proz. Traubenzucker oder 22 Proz. KNO_3. KLEBS[6]) sah die Sporen von Eurotium repens noch in 37 Proz. $NaNO_3$ auskeimen, und eine mit etwas Traubensaft vermischte gesättigte Salpeterlösung gestattete noch die Bildung von Conidienträgern dieses Pilzes.

Über die Gewinnung unlöslicher Mineralstoffe durch Pilze ist noch wenig bekannt. In der Natur dürften die saprophytisch und parasitisch auf organischen Substraten lebenden Pilze nicht häufig Gelegenheit haben, derartige Tätigkeiten zu entfalten. Doch ist es nicht ausgeschlossen, daß sich noch einschlägige biologische Tatsachen ergeben werden; bei den harten Kalkschalen und Gerüsten verschiedener Meeres-

1) A. MAASSEN, Arbeit. kais. Gesundheitsamt, Bd. XVIII, p. 475 (1902); B. GOSIO, Accad. Lincei Atti (5), Vol. XIII (I), p. 422 (1904). — 2) P. BIGINELLI, Atti Accad. Lincei Roma (5), Vol. IX (II), p. 242 (1900). — 3) S. F. ORLOWSKI, Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 702. — 4) TITOFF, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XLV, p. 641 (1903). — 5) ESCHENHAGEN, Über den Einfluß von Lösungen verschied. Konzentr. auf das Wachstum von Schimmelpilzen, Dissert. Leipzig, Stolp 1889. — 6) KLEBS, Bedingungen d. Fortpflanz. b. einigen Algen u. Pilzen, p. 464 (1896).

tiere, und selbst an Knochen könnten saprophytische Pilze lösende Wirkungen durch ihre Kohlensäureproduktion oder Produktion anderer Säuren ausüben. Es gehört aber in diese Erscheinungsgruppe auch das Eindringen der Kalkflechten in ihr Gesteinsubstrat, welches nach BACHMANN [1]) jedenfalls auf lösenden Wirkungen beruht, da man die Hyphen in größeren Kalkspatkristallen eingebettet findet. Die Ansicht ZUKALS [2]), wonach es sich um nachträgliche Umhüllung der Hyphen durch Kalkinkrustationen handelt, dürfte nicht dem Sachverhalte entsprechen. Schon 1859 hat GÖPPERT [3]) darauf aufmerksam gemacht, daß auch die Urgebirgsgesteine: Granit, Glimmerschiefer, Gneis, bewohnenden Flechtenarten (Imbricariaarten, Sphaerophoron, Biatora) ihr Substrat lockern und erweichen, und Feldspat hierbei in Kaolin übergeht. Die daneben befindlichen Gesteinspartien sind ganz hart. Auch solche Wirkungen ließen sich wohl durch Kohlensäurewirkung hinreichend erklären. Nach den Feststellungen von BACHMANN [4]) vermögen Flechten auf Granitsubstrat wohl die Glimmerkristalle nach allen Richtungen zu durchwuchern, nicht aber die Quarz- und Orthoklasteile.

Sechsundfünfzigstes Kapitel: Der Mineralstoffwechsel von Samen.

§ 1.

Die Verhältnisse im reifen Samen.

Vom Samennährgewebe, dessen Funktion es ist, dem Embryo in dessen ersten Vegetationsstadien zu seinem Wachstum die nötigen Substanzen in vollständigster und passendster Art zur Verfügung zu stellen, dürfen wir voraussetzen, daß auch der Gehalt an Mineralstoffen und deren Mischung mit dieser Funktion in Beziehung steht. In der Tat treten auch hinsichtlich der Mineralstoffe der Samennährgewebe derartige Verhältnisse stark hervor, und interessante vergleichend biologische Momente, wie sie sich u. a. in der bemerkenswerten Verwandtschaft der Reserveeiweißstoffe von tierischem Dotter, der Milch und den Pflanzensamen äußern, sind in den Mengenverhältnissen der einzelnen Aschenstoffen: im Reichtum an Phosphorsäure, Kali, Magnesia, im relativ geringen Kalkgehalt etc. unverkennbar vorhanden. Die Samen sind überdies während ihrer Reifezeit keine Zielpunkte eines starken Transpirationsstroms, wie die Laubblätter, und es sind deswegen Speicherungen von bestimmten im Boden reichlich vorhandenen Mineralstoffen, wie NaCl, $CaCO_3$ in den Samen nur in sehr geringem Grade möglich. So tritt die Anpassung des quantitativen und qualitativen Mineralstoffgehaltes an die Bedürfnisse der embryonalen Wachstumszeit in der Regel sehr ungetrübt zutage.

Da bei den allermeisten vorliegenden Aschenanalysen von Samen praktische Interessen im Vordergrunde standen, so ist das vorhandene Analysenmaterial nicht in allen Punkten für physiologische Zwecke geeignet. Man hat meist die ganzen Samen, ganzen Karyopsen und

1) E. BACHMANN, Ber. bot. Ges., Bd. VIII, p. 141 (1890); Bd. X, p. 30 (1892). — 2) H. ZUKAL, Denkschriften math.-naturw. Klasse kais. Akad. Wien, Bd. XLVIII. — 3) GÖPPERT, 37. Jahresber. schles. Gesellsch. Breslau, 1859; Landw. Versuchst., Bd. III, p. 81. — 4) E. BACHMANN, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 101 (1904).

Schließfrüchte samt Tegumenten und Fruchtschalen zur Untersuchung gebracht, wodurch natürlich das Bild der Aschenstoffverhältnisse des Nährgewebes häufig schwer erkennbar wird. Gerade die Maximalzahlen, die für den Gesamtaschengehalt von Samen angegeben werden, sind durch derartige Umstände wenig von Wert; man hat z. B. bei Lithospermum officinale bis 29,3 Proz., bei Daucus Carota bis 8,51 Proz., Rubia tinctorum 7,30 Proz. und bei Papaver infolge der subepidermalen Oxalatschicht bis 6,04 Proz. Gesamtasche erhalten u. s. f.

Von derartigen Fällen abgesehen, stellt sich aber der Gesamtaschengehalt auch bei nicht entschälten Samen im Verhältnis zu anderen Organen recht niedrig. Die kleinsten Werte weist wohl die Karyopsis von Oryza sativa auf, welche im Mittel nur 0,39 Proz. Asche enthält, nach WOLFF bei einer abessynischen Reissorte sogar nur 0,21 Proz. In den meisten Fällen aber, auch bei geschälten Samen und isolierten Nährgeweben, bewegen sich die Zahlen für den Gesamtgehalt an Aschenstoffen zwischen 2 und 4 Proz. der Trockensubstanz.

Eine größere Anzahl von Analysenergebnissen für den Gesamtaschengehalt von Samen ist nachstehend tabellarisch in systematisch-botanischer Folge zusammengestellt.

	Wassergeh. Proz.	Asche Proz.	
Torreya nucifera, geschält	—	1,84	O. KELLNER, Jahresber. Agr.-Chem., 1886, p. 357.
Pinus Cembra, Kern	—	1,34	SCHUPPE, Arch. Pharm., Bd. CCXVII, p. 460 (1880).
„ Laricio	—	2,76	L. JAHNE, Centr. Agr.-Chem., 1881, p. 106.
Pinus silvestris	9,64	5,95	JAHNE, l. c.
Picea excelsa	7,82	5,80	JAHNE, l. c.
Larix decidua	10,81	2,29	JAHNE, l. c.
Cocos nucifera	—	0,97	F. HAMMERBACHER, Ldw. Versuchst., Bd. XVIII, p. 472 (1875).
„ Endosperm allein	—	0,79	E. BACHOFEN, Chemik.-Ztg., Bd. XXIV, p. 16 (1900).
Elaeis guineensis	—	1,84	WOLFF, Aschenanalysen.
Phoenix dactylifera	—	0,91	GEORGES, Journ. pharm. chim. (5), Tome III, p. 632 (1881).
Phytelephas macrocarpa	—	2,10	F. HOLDEFLEISS, Centr. Agr.-Chem., 1880, p. 234.
Zea Mays	—	1,25	GRANDEAU, ibid., 1879, p. 149.
Sorghum vulgare	—	2,90	STORER und LEWIS, ibid., p. 73.
„ tataricum	—	2,76	F. FARSKY, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. I, p. 197.
Oryza sativa	—	1,22	DWARS, ib., 1878, Bd. I, p. 298.
Panicum miliaceum	—	3,43	WOLFF, Aschenanalysen.
Avena sativa (Mittelzahl)	—	3,32	GRANDEAU u. LECLERC, Centr. Agr.-Chem., 1880, p. 669.
Avena sativa, geschält	—	2,07	WOLFF, l. c.
Triticum vulgare	—	1,96	WOLFF, l. c.
Secale cereale	—	2,09	WOLFF, l. c.
Hordeum vulgare	—	1,99	WOLFF, l. c.

	Wassergeh. Proz.	Asche Proz.	
Juncus bulbosus	—	2,65	Jahresber. Agr.-Chem., 1879, p. 340.
Amomum Melegueta	—	2,36	THRESH, Pharm. journ. Tr. 1884, p. 798.
Piper nigrum	—	1,17	WEIZMANN, Arch. Pharm., 1886, p. 909.
„ Famechoni Heck.	—	4,55	BARILLÉ, Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 1512 (1902).
Juglans regia	—	2,13	WOLFF, l. c.
Alnus glutinosa	—	2,08	WOLFF, l. c.
Betula alba	10,53	3,78	JAHNE, l. c.
Quercus pedunculata	22,83	1,73	PETERMANN, Centr. Agr.-Chem., 1878, p. 869.
Castanea vesca	—	2,38	WOLFF, l. c.
Fagus silvatica	—	2,54	WOLFF, l. c.
„ pennsylvanica	—	3,27	LAWAL, Jahresber. Agr.-Chem. 1896, p. 306.
Cannabis sativa	—	5,27	WOLFF, l. c. (mit Fruchtschal.)
Fagopyrum esculentum	—	1,73	WOLFF, l. c.
Beta vulgaris, Fruchtknäuel	—	7,80	IHLÉE, Dingl. polytechn. Journ., Bd. CCXXXIV, p. 494 (1879).
Chenopodium album	—	4,90	G. BAUMERT u. HALPERN, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 641 (1893).
Agrostemma Githago	—	11,75	ULBRICHT, Centr. Agr.-Chem., 1880, p. 34.
Spergula arvensis	—	0,26	LÖBE, Jahresber. Agr.-Chem., 1890, p. 443.
Nymphaea alba	—	2,12	GRÜNING, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, Ref. p. 969 (1883).
Nuphar luteum	—	0,89	GRÜNING, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, Ref. p. 969 (1883).
Papaver somniferum	—	6,04	WOLFF, l. c.
Thlaspi arvense	7,58	5,00	Jahresber. Agr.-Chem., 1895, p. 375.
Brassica glauca Rxb.	5,14	3,65	Jahresber. Agr.-Chem., 1895, p. 375.
„ ramosa	6,14	4,55	Jahresber. Agr.-Chem., 1895, p. 375.
„ dichotoma	5,74	6,43	Jahresber. Agr.-Chem., 1895, p. 375.
„ juncea	6,16	5,32	Jahresber. Agr.-Chem., 1895, p. 375.
„ nigra	—	4,98	PIESSE u. STANSELL, Pharm. J. Tr., 1880, p. 416.
Sinapis alba	—	4,57	PIESSE u. STANSELL, Pharm. J. Tr., 1880, p. 416.
Brassica Rapa	—	3,95	WOLFF, l. c.
„ Napus	—	3,97	WOLFF, l. c.
Mespilus germanica	—	1,65	BERSCH, Versuchst., Bd. XLVI, p. 471 (1895).
Prunus Amygdalus	—	4,90	WOLFF, l. c.
„ domestica, Kern	—	0,40	STORER, Centr. Agr.-Chem., Bd. XII, p. 237 (1897).
„ Persica „	—	0,36	STORER, Centr. Agr.-Chem., Bd. XII, p. 237 (1897).
Cassia occidentalis	11,09	4,33	J. MÖLLER, Chem. Centr., 1880. p. 539.
Ceratonia Siliqua, Frucht	—	1,96—2,2	BALLAND, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 553.
Gleditschia glabra	10,90	2,77	MOSER, Centr. Agr.-Chem., 1879, p. 388.

	Wassergeh. Proz.	Asche Proz.	
Lupinus angustifolius	—	3,50	MERLIS, Versuchst., Bd. XLVIII, p. 419 (1897).
„ luteus	—	4,26	WOLFF, l. c.
Ornithopus sativus	—	3,23	WOLFF, l. c.
Trifolium pratense	—	4,50	WOLFF, l. c.
„ repens	—	3,90	WOLFF, l. c.
Arachis hypogaea	—	2,2—4,2	BALLAND, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 934 (1903).
Onobrychis sativa	—	4,57	WOLFF, l. c.
Cajanus indicus	—	4,0—6,15	BALLAND, l. c.
Voandzeia subterranea	—	3,1—3,70	BALLAND, l. c.
Dolichos Lablab	—	2,7—4,90	BALLAND, l. c.
Soja hispida	—	4,35—5,20	BALLAND, l. c.
Butea frondosa	6,62	5,14	WAEBER, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. II, p. 341.
Pisum sativum	—	2,73	WOLFF, l. c.
Vicia sativa	—	3,10	WOLFF, l. c.
„ Faba	—	3,63	WOLFF, l. c.
Lathyrus sativus	—	2,26	WOLFF, l. c.
Phaseolus vulgaris	—	3,22	WOLFF, l. c.
„ lunatus	—	2,7—4,0	BALLAND, l. c.
„ Mungo	—	3,4—4,5	BALLAND, l. c.
Robinia Pseudacacia	11,31	4,09	JAHNE, l. c.
Linum usitatissimum	—	3,69	WOLFF, l. c.
„ Samenschale allein	—	5,78	PETERMANN, Centr. Agr.-Chem., 1877, p. 389.
Citrus Aurantium	—	2,88	WOLFF, l. c.
Aesculus Hippocastanum	—	2,36	WOLFF, l. c.
Vitis vinifera	—	2,55	WOLFF, l. c.
Gossypium herbaceum	—	3,66	WOLFF, l. c.
Adansonia digitata	5,4	3,55	BALLAND, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 460.
Cola acuminata	—	2,90	UFFELMANN u. BÖMER, Zeitschr. angew. Chemie, 1894, p. 710.
Theobroma Cacao	—	2,2—3,7	BECKURTS, Arch. Pharm., Bd. CCXXXI, p. 687 (1894).
Camellia japonica	—	1,92	KELLNER, Jahresb. Agr.-Chem., 1886, p. 357.
Aleurites triloba	—	3,52	WOLFF, l. c.
Acer campestre	9,74	4,49	JAHNE, l. c.
Trapa natans	10,41	2,78	NEUMANN, Chem.-Ztg., 1899, No. 3.
Gynocardia odorata	5,786	4,845	HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Journ. pharm. chim. (5), Tome XI, p. 359 (1885).
Carum carvi, Frucht	—	5,33	WOLFF, l. c.
Foeniculum officinale „	—	7,09	WOLFF, l. c.
Anethum graveolens „	—	6,31	WOLFF, l. c.
Daucus Carota „	—	8,51	WOLFF, l. c.
Coriandrum sativum „	—	4,76	WOLFF, l. c.
Fraxinus excelsior	8,84	2,92	JAHNE, l. c.
Olea europaea	—	2,80	WOLFF, l. c.

	Wassergeh. Proz.	Asche Proz.	
Bassia longifolia	—	2,71	VALENTA, Dingl. pol. Journ., Bd. CCLI, p. 461 (1884).
Palaquium oblongifolium	—	1,6	DE JONG u. TROMP DE HAAS, Chem.-Ztg., Bd. XXVIII, p. 780 (1904).
Hyoscyamus niger	—	2,43	WOLFF, l. c.
Capsicum annuum	—	3,93	BITTÓ, Versuchst., Bd. XLII, p. 369.
Lallemantia iberica	—	5,30	WILDT, Centr. Agr.-Chem., 1879, p. 292.
Perilla ocymoides	—	3,64	O. KELLNER, Jahr. Agr.-Chem., 1889, p. 357.
Plantago lanceolata	13,08	3,068	KROCKER, Centr. Agr.-Chem., 1880, p. 208.
„ major	8,25	5,0	
Coffea arabica	—	3,19	WOLFF, l. c.
Rubia tinctorum	—	7,31	
Cichorium Intybus, Frucht	—	6,21	
Xanthium strumarium „	5,44	5,18	ZANDER, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 2587 (1881).
Helianthus annuus	—	2,80	KELLNER, l. c.

Es wäre sehr erwünscht, die Aschenstoffquantitäten im Äther-, Alkohol- und Wasserextrakt der Samennährgewebe festzustellen, wodurch manche Einzelheiten bezüglich Bindungsart etc. ersichtlich würden. Doch fehlen diesbezüglich Untersuchungen ganz, mit Ausnahme einiger Feststellungen über ätherlösliche Phosphorsäure (Lecithin, vgl. Bd. I, p. 157). Aus der Tatsache, daß Kali, Eisen durchgängig erst nach Veraschen der Samennährgewebe durch die bekannten Reagentien auf die Ionen K^+, Fe^{++}, Fe^{+++} nachweisbar sind, müssen wir schließen, daß diese Stoffe hier als komplexe Verbindungen vorliegen. Hingegen lassen sich, soviel bekannt, Ca und Mg, meist mit Hilfe der Reagentien auf Ca^{++} und Mg^{++} nachweisen, so daß wir annehmen dürfen, daß Kalk und Magnesia (ebenso auch Phosphorsäure, Schwefelsäure) in Form ihrer einfachen Ionen mindestens teilweise präformiert sind. Im übrigen sind aber auch diese Verhältnisse erst unzureichend berücksichtigt.

Embryo und Nährgewebe sind hinsichtlich ihrer Aschenstoffe erst sehr selten getrennt untersucht worden. In mehreren Fällen dürfte wohl der Gesamtaschengehalt des Embryo jenen des Nährgewebes übertreffen, ohne daß bekannt ist, woran dies liegt. Für den Embryo von Zea Mays fand MOSER[1]) 4,36 und 5,49 Proz. Asche. HOPKINS, SMITH und EAST[2]) konstatierten im Maiskeim 9.9—10,48 Proz. Aschenstoffe, im Stärkeendosperm aber nur 0,18—0,6 Proz. Asche, in der Kleberschicht 0,92—1,74 Proz. Asche. Für den Weizenembryo gab FRANKFURT[3]) 4,82 Proz. Aschengehalt an, und Zahlen von SIEBEL[4]) wurden für den Blattkeim der Gerste zu 2,19 Proz., für den Wurzelkeim zu 3,31 und 2,84 Proz. bestimmt.

Zur Illustration der Verteilung der Gesamtasche in Samennährgeweben auf die einzelnen Bestandteile seien nachstehende Analysen angeführt.

1) J. MOSER, Jahresber. Agrik.-Chem., 1878, p. 750. — 2) HOPKINS, SMITH u. EAST, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXV, p. 1166 (1903). — 3) S. FRANKFURT, Landw. Versuchstat., Bd. XLVII, p. 449 (1896). — 4) E. SIEBEL, Just bot. Jahresber., 1890, Bd. I, p. 44.

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
1. Avena sativa	27,96	—	7,46	10,12	1,54	47,73	—	—	—
2. Fagopyrum esculent	23,07	6,12	4,42	12,42	1,74	48,67	—	—	—
3. Pisum sativum	43,10	0,98	4,81	7,99	0,83	35,90	—	—	—
4. Linum usitatiss.	30,63	2,07	8,10	14,29	1,12	41.50	—	—	—
5. Cannabis sativa	20,28	0,78	23,64	5,70	1,00	36,46	—	—	—
6. Cocos nucifera	43,88	8,39	4,63	9,44	—	16,99	—	—	—
7. Juglans regia	31,11	2,25	8,59	13,03	1,32	43,70	—	—	—
8. Panicum miliaceum	18,23	—	1,64	14,20	0,53	40,21	1,82	—	—
9. Coix agrestis	22,04	—	2,63	13,33	4,46	36,82	4,47	—	—
10. Torreya nucifera	52.44	—	3,07	11,29	0 56	19,51	0,69	—	—
11. Camellia japonic	42,63	—	5,01	7,60	9,24	24,74	6,67	—	—
12. Arachis hypogaea	47,72	—	4,00	14,47	1,21	27,64	0,13	—	—
13. Pinus Cembra	24,16	9,35	17,40	5,13	0,682	32,11	0,98	0,31	—
14. Phytelephas macroc.	23,19	0,09	8,43	3,11	8,50	14,30	2,46	—	8,34
15. Phoenix dactylifer.	13,75	9,03	11,85	14,99	2,85	26,35	5,81	1,27	—
16. Piper nigrum	7,15	0,84	31,06	11,64	1,86	30,75	3,76	1,46	0,9
17. Sinapis alba	24,98	0,21	15,79	9,58	1,38	38,48	8,28	1,17	0,12
18. Brassica nigra	23,59	0,38	14,95	11,06	1,16	40,99	6,12	1,55	0,16
19. Beta vulgaris	32,93	4,97	13,44	3,91	3,86	—	—	—	4,19
20. Glycine hispida	45,02	·	8,92	8,19	—	29,13	1,37	—	0,75
21. Cola acuminata	54,96	·	·	8,54	1,38	14,62	8,50	1,07	1,30
22. Aesculus Hippocast.	61,05	·	4,77	5,85	·	25,50	1,93	0,19	0,71
23. Bassia longifolia	56,68	·	0,64	·	2,01	15.47	6,81	·	·

Analysen 1—7 sind den Zusammenstellungen von WOLFF entnommen; 8—12 stammen von KELLNER[1]), 13 von LEHMANN[2]), 14 von HOLDEFLEISS[3]), 15 von GEORGES[4]), 16 von RÖTTGER[5]), 17 und 18 von PIESSE und STANSELL[6]), 19 von IHLÉE[7]), 20 von PELLET[8]), 21 von CHODAT und CHUIT[9]), 22 von HANAMANN[10]) und 23 von VALENTA[11]).

Daß das Bild der Zusammensetzung der Samennährgewebsasche tatsächlich mit der Zusammensetzung der Asche embryonaler und junger Gewebe übereinstimmt, zeigt der Vergleich mit nachstehenden Analysenergebnissen.

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
Weizenkeimlinge:									
Radicula	43,23	12,27	0,75	4,05	0,43	29,12	0,29	8,75	0,99
„ Plumula	48,38	·	0,58	5,93	0,38	41,01	·	2,35	0,15
Brasicakeiml. Plumula	15,44	·	9,24	11,54	1,30	38,67	23,81	·	·
„ Radicula	36,80	·	6,13	8,13	6,13	26,53	16,27	·	·
Trifolium pratense, ganz jung	36,06	2,27	28,13	9,28	1,69	12,13	2,21	·	·
Blumenkohl	44,36	5,89	5,58	3,66	1,02	20,22	13,01	·	·
Cynara Scolymus	24,04	7,41	9,56	4,14	2,51	38,46	5,18	·	·
Asparagussprosse	24,04	17,08	10,85	4,32	3,38	18,57	6,18	·	·
Kuhmilch	24,08	6,05	23,17	2,63	0,44	27,98	1,26	·	·
Neugeborenes Säugetier	9,81	7,48	34,98	1,77	0,27	40,67	·	·	·

1) O. KELLNER, Jahresber. Agrik.-Chem., 1886, p. 65. — 2) E. LEHMANN, Just bot. Jahresber., 1890, Bd. I, p. 90. — 3) F. HOLDEFLEISS, Centr. Agrik.-Chem., 1880, p. 234. — 4) GEORGES, Journ. pharm. chim. (5), Tome III, p. 632 (1881). — 5) H. RÖTTGER, Arch. Hyg., 1886, p. 183. — 6) C. H. PIESSE u. L. STANSELL, Pharm. journ. Tr. (3), Vol. XI, p. 416 (1880). — 7) IHLÉE, Dingl. polytechn. Journ., Bd. CCXXXIV, p. 494 (1879). — 8) H. PELLET, Compt. rend., Tome XC, p. 1177 (1880). — 9) CHODAT u. PH. CHUIT, Archiv. scienc. phys. et natur. Génève, 1888, p. 497. — 10) HANAMANN, Just bot. Jahresber., 1885, Bd. I, p. 75. — 11) E. VALENTA, Dingl. polytechn. Journ., Bd. CCLI, p. 461 (1884).

SCHICHOWSKY[1]) verglich beim Mais die Aschenstoffe von Hülle, Endosperm und Embryo und erhielt folgende Zahlen:

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl	Gesamtasche
Hülle	30,08	1,95	2,3	10,5	2,34	23,3	23,5	5,5	·	0,29
Endosperm	37,31	·	0,06	8,5	1,41	36,4	14,4	1,4	·	0,78
Embryo	23,57	·	7,9	6,6	0,54	41,8	19,4	0,2	·	2,22

Hinsichtlich des Kaligehaltes der Samen ist zu sagen, daß derselbe meist 20—50 Proz. der Gesamtasche beträgt, manchmal auch 60 Proz. der Gesamtasche überschreitet, und nur selten bis unter 12 Proz. der Asche des Nährgewebes herabgeht. Beziehungen zwischen der Art der im Nährgewebe aufgestapelten organischen Reservestoffe (Fett, Stärke, Reservezellulose, Eiweißstoffe) und der Quantität des vorhandenen Kali ergeben sich anscheinend nicht. Nach einigen bei WOLFF angeführten Daten scheint es möglich zu sein, durch reichliche Kalidüngung den Kaligehalt der Samen um ein geringes zu steigern (l. c. p. 10, 52); so enthielten mit Holzasche gedüngte Sommerweizenpflanzen in den Samen 36,29 Proz. K_2O (ungedüngt: 32,71 Proz.), desgleichen steigerte Holzaschedüngung bei Vicia Faba den Kaligehalt der Samen von 45,52 auf 46,76 Proz. der Reinasche.

Der Natrongehalt der Samen ist in der Regel klein, sehr oft weniger als 1 Proz. oder zwischen 1 und 2 Proz. der Reinasche. Einige Analysenbeispiele von höherem Natrongehalt betreffen Zuckerhirse (8,35 Proz.), Buchweizen (6,12 Proz.), Futterwicke (7,86 Proz.), Futterrunkelrübe (17,38 Proz.), Zuckerrübe (9,19 Proz.), Cichorium Intybus (8,40 Proz.), Gossypium (8,75 Proz.), Cocos (8,39 Proz.), Fagus silvatica (9,94 Proz.) u. a. Höherer Chlorgehalt ging nicht in allen diesen Fällen dem Natrongehalt parallel. Von typischen Halophyten ist der NaCl-Gehalt des Samennährgewebes wohl noch nicht ausreichend festgestellt worden.

Kalk ist im Gegensatz zum Kali im Samennährgewebe ein nicht unerheblichen Schwankungen ausgesetzter Aschenbestandteil. Die vielen Analysen, welche sich auf die ganzen nicht entschälten Samen beziehen, geben infolge des häufig sehr hohen Kalkgehaltes der Tegumente in der Regel kein richtiges Bild vom Kalkgehalte des Nährgewebes. Noch mehr gilt dies in jenen Fällen, wo Fruchtschalen mitanalysiert wurden. So erhielt HORNBERGER[2]) für die ganzen Früchtchen von Lithospermum officinale 59,01 Proz. der Reinasche an CaO; hier brausen die Fruchthüllen infolge ihres hohen Gehaltes an $CaCO_3$ bei Benetzen mit Säure stark auf. Infolge ähnlicher Sachlage ergaben sich hohe CaO-Zahlen für Onobrychis (31,58 Proz.), Daucus (38,84 Proz.), Papaver (35,36 Proz.), Alnus (30,22 Proz.) u. a. Der in rein isoliertem Samennährgewebe vorkommenden Kalkmenge dürfte ein Gehalt der Reinasche an CaO von 2—10 Proz. in den meisten Fällen entsprechen. Ob ein kalkreiches Substrat auf den Kalkgehalt des Samennährgewebes Einfluß nimmt, vermag ich aus den vorliegenden Untersuchungsdaten nicht zu ersehen.

Dem Werke von WOLFF sei eine Tabelle bezüglich der quantitativen Schwankungen von Kali und Kalk in Prozenten der Gesamtreinasche entnommen, welcher ich die Größe der Schwankung, ausgedrückt in Prozenten der Maximalzahlen, beifüge.

1) J. SCHICHOWSKY, Arbeit. Petersburg. Naturforsch.-Ges., Bd. XIV, p. 1 (1883). — 2) R. HORNBERGER, Lieb. Ann., Bd. CLXXVI, p. 85 (1875).

	K_2O	CaO	Schwankung. von K_2O	Schwankung. von CaO
Triticum vulgare	41,1—23,2	8,2— 0,9	43,5	89,0
Secale cereale	37,5—27,8	6,3— 1,3	25,8	79,4
Hordeum vulgare	32,2—11,4	5,6— 1,2	64,6	78,6
Avena sativa	26,2—12,6	8,4— 1,3	51,9	84,5
Zea Mays	38,1—24,3	3,8— 0,6	36,2	84,2
Pisum sativum	51,8—35,8	7,9— 1,8	30,8	77,2
Phaseolus vulgaris	51,9—37,3	13,4— 1,2	28,1	91,0
Vicia Faba	47,4—32,6	8,9— 2,9	31,2	67,1
Lupinus luteus	33,7—27,5	9,9— 6,4	18,4	35,3
Trifolium pratense	38,5—31,4	7,9— 4,9	18,4	38,0
Brassica Rapa	29,5—21,3	17,3—10,4	27,8	40,0
Linum usitatissimum	36,0—27,1	9,5— 6,6	24,7	30,5
Gossypium herbaceum	36,8—27,0	10,9— 3,0	26,6	72,5

Allerdings wäre eine nähere Feststellung dieser Verhältnisse noch an isolierten Nährgeweben und Embryonen erwünscht.

Daß eine kalkreiche Düngung den Kalkgehalt der Samennährgewebe erhöhen kann, ist einer Reihe von Analysen zu entnehmen, die bei WOLFF zusammengestellt sind. So enthielten 100 Teile Reinasche bei Winterweizen ungedüngt 3,0 Proz. CaO, Kalksuperphosphatdüngung: 3,18 Proz.; Knochenaschedüngung: 4,04 Proz.: Winterroggen ungedüngt: 2,02—3,81 Proz., Ätzkalkdüngung: 2,19 Proz., phosphorsaurer Kalk: 5,51 Proz.; Hafer ungedüngt: 2,87 Proz., Ätzkalk: 4,62 Proz., Kalkphosphat: 5,48 Proz.; Lupine ungedüngt: 6,40 Proz., Ätzkalk: 6,63 Proz., Kalkphosphat: 6,69 Proz.; Faba ungedüngt: 2,90 Proz., Kalkkarbonat: 3,03 Proz. Natürlich wird hierbei die Art der Gesamtmischung des Mineraldüngers, nicht der Kalkgehalt desselben allein eine Rolle spielen. Die näheren Verhältnisse sind hier noch nicht studiert. Beziehungen zur Art der gespeicherten organischen Reservematerialien des Nährgewebes treten auch beim Kalk nicht hervor.

Der Magnesiagehalt des Nährgewebes scheint hingegen derartige Beziehungen aufzuweisen, indem die reichlich Fett führenden Samennährgewebe durchschnittlich mehr Magnesia zu enthalten pflegen, als Stärke oder Reservecellulose speichernde Nährgewebe. Einige Anhaltspunkte mag folgende Zusammenstellung liefern:

Stärkespeichernd	Proz.	Fettspeichernd	Proz.	Reservecellulose führend	Proz.
Getreidearten	11,0	Brassica Rapa	11,80	Coffea arabica	9,69 MgO
Zea Mays	15,52	„ Napus	13,43	Phytelephas	3,11 „
Fagopyrum	12,42	Papaver	9,49		
Pisum	7,99	Linum	14,29		
Phaseolus	7,62	Gossypium	16,63		
Aesculus	0,50	Cannabis	5,70		
Castanea	7,47	Theobroma	11,06		
Quercus	5,29	Cocos	9,44		
		Aleurites	15,13		
		Juglans	13,03		
		Abies pectinata	16,77		
		Amygdalus	17,66		
Durchschnitt	8,47		12,87		6,4 MgO

Allerdings wäre auch hier eine Kontrolle durch Untersuchung reiner isolierter Nährgewebe noch sehr erwünscht. Man darf angesichts dieser Tatsache wohl daran denken, daß bei den Fettnährgeweben reichlich Magnesiumsalze von Phytovitellinen in den Aleuronkörnern vorzukommen pflegen[1]).

Die Samennährgewebe gehören zu den Mg-reichsten Pflanzenorganen und übertreffen an Magnesiumgehalt in der Regel die assimilierenden grünen Teile. Meist findet man 10—15 Proz. MgO in der Reinasche, auch 15—17 Proz. MgO ist nicht selten, 21,03 Proz. MgO in der Asche von Hyoscyamussamen ist jedoch schon eine abnorm hohe Zahl. Von den in der Literatur angeführten niederen Zahlen für MgO in Samen sind die meisten dadurch bedingt, daß Tegumente und Fruchtschalen mitanalysiert wurden. Auffallend niedrig ist der MgO-Gehalt des Roßkastaniensamens mit 0,5 Proz. angegeben. Die Schwankungen im Magnesiagehalt sind nicht eben hohe. Daten hierüber finden sich bei WOLFF l. c. angeführt und beziehen sich auf dieselben Pflanzen wie oben. Sie sind in der nachstehenden Tabelle bei den Schwankungen des Eisengehaltes vergleichsweise mitangeführt.

Der Eisengehalt der Samennährgewebe ist meist ganz gering und überdies sehr bedeutenden Schwankungen ausgesetzt, häufig bis unter 0,1 Proz. der Reinasche sinkend und dann unter die Fehlergrenzen der analytischen Bestimmungsmethoden fallend. Im allgemeinen ist dies bei Assimilations- und Achsenorganen nicht der Fall, woselbst auch der Eisengehalt durchschnittlich ein höherer ist. Wie die nachfolgenden Zahlen zeigen, kann ein Fe_2O_3-Gehalt der Samenasche von 2 Proz. zu den hohen Werten gerechnet werden.

	Proz.			Proz.			Proz.	
Triticum	1,28	Fe_2O_3	Onobrychis	1,59	Fe_2O_3	Vitis	0,37	Fe_2O_3
Secale	1,24	„	Ornithopus	0,52	„	Coffea	0,65	„
Hordeum	1,19	„	Beta	0,46	„	Theobroma	0,03	„
Avena	1,54	„	„	0,37	„	Cocos	Spur	„
Zea	0,76	„	Daucus	0,99	„	Aleurites	Spur	„
Panicum	1,08	„	Cichorium	0,88	„	Juglans	1,32	„
Sorghum	1,87	„	Brassica	1,97	„	Aesculus	Spur	„
Fagopyrum	1,74	„	„	1,56	„	Castanea	0,14	„
Pisum	0,83	„	„	0,48	„	Quercus	1,01	„
Faba	0,46	„	Sinapis	0,99	„	Alnus	2,91	„
Phaseolus	0,32	„	Papaver	0,43	„	Fagus	2,66	„
Soja	Spur	„	Linum	1,12	„	Pinus	3,01	„
Lupinus	0,71	„	Gossypium	1,95	„	Abies	1,31	„
Vicia	1,27	„	Cannabis	1,00	„	Amygdalus	0,55	„
Lathyrus	0,49	„	Carum	3,57	„	Lithos-		
Trifolium			Coriandrum	1,18	„	permum	0.28	„
prat.	1,70	„	Foeniculum	2,12	„	Hyoscyamus	2,02	„
Trifolium			Anethum	1,96	„			
rep.	1,90	„	Rubia	1,87	„			

Das Mitanalysieren von Samenschalen und Fruchthüllen bedingt, wie das Beispiel von Lithospermum u. a. zeigt, nicht immer ein Ansteigen des Eisengehaltes. Doch ist für mehrere Fälle ein Eisengehalt der Samenschalen speziell nachgewiesen, von JOHNSTONE[2]) für Brassica

1) Hierzu S. POSTERNAK, Compt. r., Tome CXL, p. 323 (1905). — 2) JOHNSTONE, Nature, Vol. XXXIX, p. 15 (1889).

Napus, von PATEIN[1]) für Abrus precatorius u. a. m. Der hohe Gehalt alter Fruchthüllen von Trapa natans [nach THOMS[2]) 67,82 Proz. Fe_2O_3] wird durch Eisenspeicherung der stark gerbsäurehaltigen Schalengewebe aus dem Wasser erklärt; frische Fruchtschalen enthalten nur 1,34 Proz. und frische Samen nur 1,32 Proz. Fe_2O_3, also kaum mehr als viele andere Pflanzensamen. Ob die Angabe von GASPARIN[3]), daß beim Weizenkorn der Eisengehalt bis 20 Proz. der Reinasche ansteigen kann, durch Tatsachen begründet ist, müßte erst bestätigt werden. Zur Illustration der Schwankungen im Eisengehalte von Nährgeweben möge nachstehende Zahlentabelle nach WOLFF dienen. Derselben ist leicht zu entnehmen, daß die Schwankungen ganz bedeutend sind. Deswegen erscheint es auch kaum wahrscheinlich, daß in jenen Fällen, in denen 1 Proz. und mehr Fe_2O_3 in der Asche konstatiert wurde, der gesamten Eisenmenge eine wichtige Rolle in der stofflichen Zusammensetzung des Nährgewebskörpers zukommt. Ein geringer Teil des vorhandenen Eisens dürfte in Nukleinsäuren gepaart vorkommen. Im übrigen ist über Bindungsart und Bedeutung des Eisens in Samennährgeweben wenig bekannt.

	Fe_2O_3	MgO	Schwankungen von		
	Proz.	Proz.	Fe_2O_3 Proz.	MgO Proz.	P_2O_5 Proz.
Winterweizen	3,0—0,1	9,1—16,3	98,92	44,17	27,0
Sommerweizen	0,6—0,3	10,4—13,6	—	—	—
Winterroggen	3,4—0,2	9,4—15,4	94,11	38,96	21,76
Sommergerste	4,7—0,0	5,0—12,7	100,0	60,63	43,47
Hafer	9,1—0,0	4,5—10,8	100,0	58,33	55,55
Mais	2,0—0,0	12,1—18,1	100,0	33,15	29,98
Erbse	3,8—0,0	3,7—13,0	100,0	71,53	40,99
Ackerbohne	1,1—0,0	5,3—9,9	100,0	46,46	39,56
Lupine	2,1—0,0	8,5—17,3	100,0	50,86	22,34
Rotklee	2,5—0,7	12,1—13,5	72,0	10,37	25,11
Kohlraps	3,3—0,6	6,6—15,6	81,81	57,69	25,05
Lein	2,0—0,4	10,0—18,1	80,0	44,75	19,46
Baumwolle	2,7—0,0	10,6—20,0	100,0	47,00	28,49

Der hohe Gehalt an Phosphorsäure ist für die Asche von Samennährgeweben ebenso charakteristisch wie der hohe Kaligehalt. Gar nicht selten beträgt die Hälfte der Gesamtreinasche Phosphorsäure, und auf 25 Proz. geht der P_2O_5-Gehalt der Samenasche selten herunter. Dort, wo phosphorsäurearme Samentegumente oder Fruchthüllen mitanalysiert wurden, sind natürlich die Zahlen entsprechend niedriger; so aufzufassen sind die Analysenergebnisse für Beta (15,5—16,6 Proz. P_2O_5), Daucus (15,76 Proz.), Rubia (8,23 Proz.), Lithospermum (2,17 Proz.) u. a. Die Schwankungen im Phosphorsäuregehalt bei einer bestimmten Samenart sind relativ nicht bedeutend, wie aus der obenstehenden Tabelle zu ersehen ist. Die Samennährgewebe enthalten demnach ebensoviel Gesamtphosphorsäure wie embryonale Gewebe, und übertreffen alle ausgewachsenen Pflanzenorgane an P_2O_5-Gehalt. Die Art der gespeicherten organischen Reservematerialien: Fett, Stärke, spielt anscheinend bezüglich der Quantität der Gesamt-P_2O_5 keine Rolle, und der Phosphorsäuregehalt von Stärke- und Fettnährgeweben ist gleich hoch. Auch mit dem Eiweißgehalte ergibt sich keine quantitative Beziehung des Gehaltes

1) PATEIN, Journ. pharm. chim. (5), Tome IX, p. 468 (1884). — 2) G. THOMS, Landw. Versuchstat., 1898, No. 9; P. NEUMANN, Chemik.-Ztg., 1899, p. 22. — 3) GASPARIN, Just bot. Jahresber., 1876, Bd. II, p. 889.

an Phosphorsäure; die proteinarmen Gramineenendosperme enthalten ungefähr ebensoviel Gesamtphosphorsäure wie die eiweißreichen Samennährgewebe von Lupinus, Phaseolus, Gossypium, Amygdalus.

Über die Bindungsweise der Phosphorsäure ist etwas mehr bekannt, als hinsichtlich der Verhältnisse anderer Aschenstoffe der Nährgewebe. Mittels Magnesiamischung kann man in allen Nährgeweben sehr geringe Mengen von Phosphorsäure (PO_4 - Ionen) nachweisen [SCHIMPER, IWANOFF[1])]. SCHULZE und CASTORO[2]) konnten citratlösliche Phosphorsäure mit Magnesiamixtur bei einer Reihe von Samennährgeweben gar nicht ausfällen, bei Cembrasamen in sehr unbedeutender Menge. Daher ist mindestens der größte Anteil der Phosphorsäure im ruhenden Samen in komplexer Form zugegen, als gepaarte organische Phosphorsäure und in anderen Bindungsarten. Hierher gehört 1. die Glyzerinphosphorsäure, welche als Baustein der Lecithine eine wichtige physiologische Rolle spielt. Damit fällt wesentlich der ätherlösliche Anteil der Phosphorsäure im Nährgewebe zusammen; 2. die Proteinphosphorsäure, wozu zunächst die aus Phytovitellinen abspaltbare Phosphorsäure gehört. Quantitative Bestimmungen der in Reserveproteiden gebundenen Phosphorsäure besitzen wir derzeit noch nicht; es dürfte ein erheblicher Anteil der Gesamtphosphorsäure hierher gehören. Mit Magnesiamischung direkt nachweisbar ist dieser Teil der Phosphorsäure nicht. Ferner ist die aus Nukleoproteiden respektive Nukleinen oder Nukleinsäuren abspaltbare Phosphorsäure zu nennen. Einige Anhaltspunkte zur Beurteilung der Nukleinphosphorsäurequantität gewährt die Phosphorsäurebestimmung im unverdaulichen Eiweiß des Nährgewebes, während man aus dem Phosphorgehalt des verdaulichen Eiweißanteils auf die Menge der Vitellinphosphorsäure schließen mag.

Aus den Samen von Brassica nigra, später auch aus anderen Samen, isolierten PALLADIN[3]), sowie SCHULZE und WINTERSTEIN[4]) eine stark phosphorhaltige organische Substanz, welche nach WINTERSTEIN bei der Einwirkung von Salzsäure Inosit liefert. Diese Substanz scheint nun mit der durch POSTERNAK[5]) aus Samen und Laubblättern gewonnenen Anhydro-Oxymethylendiphosphorsäure oder Phytin:

$$O\left\langle\begin{array}{l}CH\left\langle\begin{array}{l}H\\ O\cdot PO(OH)_2\end{array}\right.\\ CH\left\langle\begin{array}{l}O\cdot PO(OH)_2\\ H\end{array}\right.\end{array}\right. = C_2H_8P_2O_9$$

identisch zu sein, welche nach POSTERNAK beim Kochen mit Salzsäure ebenfalls Inosit gibt, wahrscheinlich durch Kondensation der Gruppen CH_2O. Diese gepaarte Phosphorsäure findet sich in den Samen als Calcium- und Magnesiumsalz. Nach PATTEN und HART[6]) soll in

1) SCHIMPER, Flora 1890, p. 207; L. IWANOFF, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVI, p. 361 (1901). — 2) E. SCHULZE u. N. CASTORO, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLI, p. 479 (1904). Vorkommen von Nukleon in Pflanzen: E. CAVAZZANI, Centr. Physiol., Bd. XVIII, p. 666 u. 675 (1904); CAVAZZANI u. MANICARDI, Biochem. Centr., Bd. III, Rf. No. 1500 (1905). — 3) PALLADIN, Zeitschr. Biol., Bd. XXXI, p. 199 (1895). — 4) E. SCHULZE u. WINTERSTEIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXII, p. 90; Landw. Versuchstat., Bd. LV, p. 278; WINTERSTEIN, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 2299 (1897); SCHULZE u. WINTERSTEIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XL, p. 120 (1903). — 5) S. POSTERNAK, Compt. rend., Tome CXXXVII, p. 202, 337, 439 (1903); Rév. gén. Bot., Tome XII, p. 5 (1900). In Aleuronkörnern: POSTERNAK, Compt. r., Tome CXL, p. 323 (1905). — 6) A. PATTEN u. E. B. HART, Amer. chem. journ., Vol. XXXI, p. 564 (1904).

Weizenkleie sogar der größere Teil des Phosphors als Anhydrooxymethylendiphosphorsäure, in Form der Mg-, Ca- und K-Salze zugegen sein. Diese Salze sind wasserlöslich. Die freie Säure, welche von POSTERNAK dargestellt wurde, stellt eine visköse, mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeit dar. Vielleicht bildet diese komplexe Phosphorsäure einen allgemein verbreiteten und wichtigen Bestandteil der Samennährgewebe und anderer Organe.

Phosphorreiche Düngung vermag wohl den Phosphorsäuregehalt des Samennährgewebes etwas zu vermehren, jedoch sind die Differenzen in den bei WOLFF zusammengestellten Analysen ohne und mit starker Phosphorsäurezufuhr nur gering.

Die Verhältnisse des Schwefelgehaltes der Samennährgewebe sind noch mangelhaft bekannt, und selbst die gewöhnlich benützte Methode der Bestimmung des Gesamtschwefels als Schwefelsäure in der Reinasche ist in vielen Fällen von größeren Verlusten nicht frei. Meist wurde 1—1,5 Proz. Schwefeltrioxyd für die Reinasche angegeben, doch sind die Schwankungen, wie die Zusammenstellungen bei WOLFF zeigen, sehr beträchtlich, und daß, wie dort angeführt ist, der Schwefelgehalt der Samenasche öfters bis Null sinkt, ist eine Tatsache, welche die Mangelhaftigkeit der Methoden illustriert. Bei Cruciferensamen ist der Schwefelgehalt infolge des Gehaltes an Senfölglykosiden ein höherer: bis 7,16 Proz.; hier handelt es sich um reichliche Anwesenheit von gepaarter Schwefelsäure. In anderen Fällen sind es Rhodanate und andere Schwefelverbindungen, welche den S-Gehalt des Nährgewebes erhöhen. Der größte Teil des in Nährgeweben vorgefundenen Schwefels dürfte wohl den Eiweißsubstanzen angehören, womit die Erfahrung übereinstimmt, daß proteinarme Samen weniger Schwefel als proteinreiche Nährgewebe zu enthalten pflegen. So ist nach den bei WOLFF angeführten Aschenanalysen der Schwefelgehalt (als SO_3 berechnet) bei:

a) proteinarm			b) proteinreich		
Winterweizen	0,39	Proz.	Pisum	3,42	Proz.
Sommerweizen	1,32	„	Faba	3,39	„
Winterroggen	1,28	„	Lupinus	8,57	„
Sommergerste	1,80	„	Linum	2,34	„
Hafer	1,78	„	Gossypium	2,16	„
Mais	0,78	„	Vitis	3,48	„
Buchweizen	2,11	„	Helianthus	2,34	„
Aesculus	1,42	„	Cocos	5,09	„

Doch erleidet diese Regel zahlreiche Ausnahmen: Amygdalus, trotz Proteinreichtum 0,37 Proz. SO_3, Papaver 1,92 Proz. u. s. f. Ob dies auf Nichtabtrennung der Samenhüllen, Embryonen etc. beruht, oder auf methodischen Mängeln, läßt sich nicht sagen. Es ließen sich übrigens auch, wie GOLA[1]) für verschiedene embryonale Gewebe gezeigt hat, auch mikrochemische Reaktionen zur Untersuchung schwefelhaltiger Verbindungen in Nährgeweben verwenden. Von derartigen Reaktionen kommen in Betracht die Nitroprussidnatrium-KOH-Probe, Erwärmen mit alkalischer Bleilösung, eventuell auch die Reaktionen mit $CuSO_4$ und KOH (SUTER) und die Eisenchloridprobe (BAUMANNs Reaktion auf cysteinartige Schwefelverbindungen.)

---

1) G. GOLA, Malpighia, Vol. XVI (1902); Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 1413.

Kieselsäure ist ein regelmäßiger Befund in der Asche von Nährgeweben, auch nach vollständiger Beseitigung kieselsäurereicher Samenbestandteile; die vorhandenen Analysen geben allerdings infolge der Beimengung der letzteren höhere SiO_2-Werte an. Für dünnschalige Samen oder entschälte Objekte seien nachstehende Werte für den SiO_2-Gehalt der Nährgewebsasche angeführt (nach WOLFF, l. c., Bd. II, p. 123).

Avena	1,16	Proz.	Papaver	1,24	Proz.,	Theobroma	1,51	Proz.
Fagopyrum	0,23	„	Gossypium	0,31	„	Cocos	0,50	„
Pisum	0,91	„	Vitis	1,04	„	Juglans	Spur	
Lupinus	0,33	„	Coffea	0,54	„	Aesculus	0,18	„
Castanea	1,54	„	Quercus	1,07	„	Fagus	1,87	„

Die Schwankungen im Kieselsäuregehalte gehen herab bis zu unbestimmbaren Spuren. Über die Bindungsart der Kieselsäure und über die biochemische Bedeutung ihres regelmäßigen Vorkommens ist nichts bekannt.

Der Chlorgehalt der Asche von Samennährgeweben übersteigt selten 2 Proz. der Reinasche; er beträgt mit großen Schwankungen bis zum Nullwert der gewöhnlichen Analysen meist 0,5—1,5 Proz. Häufig, jedoch nicht immer, ist mit höherem Chlorgehalt ein höherer Natrongehalt der Asche gefunden worden, wie aus den nachfolgenden Zahlenwerten ersehen werden mag.

	Cl Proz.	Na_2O Proz.		Cl Proz.	Na_2O Proz.
Winterweizen	0,32	2,7	Pisum sativum	1,59	0,98
Winterroggen	0,48	1,47	Phaseolus vulg.	1,78	1,06
Sommergerste	1,02	2,39	Glycine hispida	0,27	0,98
Hafer	0,26	Spur	Lupinus luteus	0,77	0,91
Zea Mays	0,91	1,10	Vicia sativa	2,71	7,86
Panicum miliac.	0,49	1,30	Lathyrus sativus	1,52	1,34
Sorghum saccharat.	0,07	8,35	Trifolium pratense	1,23	0,95
Fagopyrum escul.	1,30	6,12	„ repens	1,50	0,50
Beta vulgaris	10,79	15,58	Onobrychis sativ.	1,21	2,74
„ Zuckerrübe	4,14	9,19	Ornithopus sativ.	5,98	7,73
Daucus Carota	3,75	4,72	Carum carvi	3,10	6,54
Cichorium Intyb.	0,91	8,40	Coriandrum sativ.	2,51	1,28
Brassica Rapa	Spur	1,24	Foeniculum offic.	3,41	2,38
„ Napus	0,16	1,23	Anethum graveol.	4,88	2,11
Sinapis alba	0,53	5,34	Rubia tinctorum	6,19	6,00
Papaver	4,58	1,03	Vitis vinifera	0,27	2,12
Linum	0,16	2,07	Coffea arabica	0,91	1,64
Gossypium	1,62	8,75	Theobroma	0,85	2,26
Cannabis	0,08	0,78	Cocos nucifera	13,42	8,39
Juglans regia	Spur	2,25	Aesculus hippocast.	6,30	Spur
Castanea vesca	0,52	7,12	Pinus silvestris	Spur	1,26
Quercus	1,76	0,63	Abies pectinata	0,35	7,06
Fagus silvatica	0,52	9,94	Amygdalus	Spur	0,23
Hyoscyamus	0,32	5,69	Helianthus annuus	2,42	7,41

Erwünscht wäre es, typische Halophyten in größerer Zahl auf Chlorgehalt des Samennährgewebes zu prüfen. In dieser Hinsicht ist von Interesse der hohe Chlorgehalt im Endosperm der Seestrand bewohnenden Cocospalme.

In den Versuchen von ASCHOFF[1]) war in den Samen von Phaseolus multiflorus und vulgaris vom Gesamtchlor in Prozenten enthalten:

	Phaseol. multiflorus	Phas. vulg.
In den Kotyledonen ohne Testa	44,36 Proz.	26,17 Proz.
Im Rumpf der Keimlinge	4,92 „	10,54 „
Im Anquellwasser	31,83 „	5,49 „
In der Testa	18,89 „	58,22 „

Phaseolus multiflorus enthielt 0,7 g Cl auf 50 g Asche und 752 g Samentrockensubstanz, Ph. vulgaris 0,9 g Cl auf 20 g Asche und 408 g Samentrockensubstanz, Zea Mays 0,8 g Chlor auf 35 g Asche und 289 g Samentrockensubstanz. Da auch sonst die Physiologie des Chlors weit davon entfernt ist abgeschlossen zu sein, so läßt sich auch bezüglich der Bedeutung des Chlorgehaltes der Samennährgewebe kaum etwas Sicheres sagen. Die derzeit meist verbreitete Ansicht, daß eine wesentliche Bedeutung des Chlors im Stoffwechsel nicht anzunehmen sei, möchte ich nicht ohne gewisse Vorbehalte hinnehmen.

Von sonstigen Aschenbestandteilen der Samennährgewebe sind Tonerde und Mangan in kleinen Quantitäten als sehr verbreitete Befunde zu erwähnen. YOSHIDA[2]) wies Tonerde in einer Reihe von Objekten quantitativ nach. Er fand bei:

	Asche in Prozenten der Trockensubstanz	darin in Prozenten der Asche an Al_2O_3
Glycine hispida, ganze Samen	—	0,053 Proz.
Kotyledonen	4,22 Proz.	0,00 „
Samenschale	4,31 „	0,268 „
Phaseolus radiatus	2,60 „	0,096 „
Oryza sativa	0,56 „	0,189 „
„ „	0,87 „	0,161 „
Triticum sativum	2,62 „	0,106 „
Hordeum vulgare	1,09 „	0,140 „
Panicum italicum	1,68 „	0,272 „
„ Crus corvi	0,94 „	0,185 „

RICCIARDI[3]) fand in der Asche der Samen von Ficus carica 0,062 Proz. Aluminium, bei Lupinus albus 0,042 Proz., bei Amygdalus communis 0,138 Proz. HEIDEPRIEM[4]) wies auch im Zuckerrübensamen Tonerde nach neben Mangan.

Mangangehalt der Nährgewebsasche dürfte wohl in einer überaus großen Zahl von Fällen vorkommen, wie aus den sehr zahlreichen hierüber in der Literatur vorliegenden Angaben bereits zu ersehen ist. Bei Strychnos Ignatii Berg. ist die Asche des Samens nach FLÜCKIGER[5]) ebenso wie die Asche von Holz und Fruchtschale dieser Pflanze des Mangangehaltes wegen bräunlich gefärbt.

Spuren von Kupfer sind, wie sonst in Organismen ungemein verbreitet, auch für Samennährgewebe in einer Reihe von Fällen nachgewiesen. Für verschiedene Sorten von Theobroma cacao-Samen fand DUCLAUX[6]) im Nährgewebe 0,0021 bis 0,0040 Proz. Cu, in den Schalen aber 0,0035 bis 0,0250 Proz., also bedeutend mehr als im ersteren.

1) C. ASCHOFF, Landw. Jahrb., Bd. XIX, p. 113 (1890). — 2) H. YOSHIDA, Just bot. Jahresber., 1890, Bd. I, p. 50. — 3) L. RICCIARDI, Gazz. chim. ital., Vol. XIX, p. 150 (1890). — 4) HEIDEPRIEM, Landw. Versuchstat., Bd. IX, p. 249. — 5) FLÜCKIGER, Arch. Pharm., 1889, p. 145. — 6) DUCLAUX, Bull. soc. chim., 1872, p. 33.

Spuren von Blei wies VOGTHERR[1]) in dem Perikarp wie in den Samen der Randia dumetorum Lam. nach; für den Bleigehalt der Samen wird 0,02 ‰ angegeben.

§ 2.

Das Verhalten der Aschenstoffe während der Samenreife.

Untersuchungen über diesen Gegenstand liegen erst in geringer Zahl vor. ARENDT[2]) verfolgte die Verhältnisse der Mineralstoffe während der Reifung der Haferkörner, desgleichen J. P. NORTON[3]); PORTELE[4]) machte Angaben über den Aschengehalt des reifenden Maiskornes. AMTHOR[5]) untersuchte die reifenden Samen von Vitis vinifera; endlich sind Angaben über das relative Verhalten der Mineralstoffe von unreifen und reifen Samen von Phaseolus und Aesculus vorhanden[6]).

Der Gehalt an Reinasche nimmt während der Samenreife prozentisch konstant ab, wie aus allen vorhandenen Angaben zu ersehen ist. So fand PORTELE im Maisfruchtknoten unmittelbar nach der Blüte 5,45 Proz. der Trockensubstanz an Aschenstoffen, in einem späteren Stadium, als die Körner nicht mehr leicht zerdrückbar waren, 4,82 Proz., als die Körner hart und gelb wurden, 2,81 Proz., zur Zeit des Entfahnens (11. September) 1,95 Proz., am 3. Oktober 1,44 Proz., in den am 11. Oktober zur Zeit der allgemeinen Ernte eingesammelten Proben 1,75 Proz. Aschengehalt. Bei den Ährchen von Avena sativa fand ARENDT am 30. Juni 3,89 Proz. Asche, am 10. Juli 3,67 Proz., am 21. Juli 2,82 Proz., am 31. Juli 2,68 Proz. Aschengehalt. NORTON fand am 2. Juli 4,91 Proz., am 9. Juli 4,36 Proz., am 16. Juli 3,38 Proz. Asche. Mittelzahlen für grüne Samen von Phaseolus vulgaris und multiflorus ergaben 4,65 Proz. respekt. 7,92 Proz. Aschengehalt, für reife Samen 3,22 Proz. Unreife haselnußgroße Früchte von Aesculus enthielten 3,70 Proz., der Mehlkern reifer Früchte 1,96 Proz. Asche. Nur in den Angaben von AMTHOR für Vitissamen tritt dieses Verhältnis nicht zutage, indem sich der Aschengehalt getrockneter Samen am 10. August bei beginnender Reife und Weichwerden der Beeren auf 3,04 Proz., am 22. August bei fast vollendeter Fruchtreife auf 3,14 Proz., am 4. September bei gänzlicher Fruchtreife auf 3,29 Proz. stellte. Das Abnehmen des Aschengehaltes der reifenden Samen ist dahin aufzufassen, daß die organischen Reservestoffe viel rascher an Menge zunehmen, als die Mineralstoffe. Absolute Zahlen für den Mineralstoffgehalt während der einzelnen Stadien der Samenreife, wie sie ARENDT für die Ährchen von 1000 Haferpflanzen gibt, zeigen das Anwachsen in den aufeinanderfolgenden Stadien deutlich: 15,664 g; 25,700 g; 31,859 g; 34,291 g.

Die vorliegenden Analysen zeigen in der Änderung des prozentischen Mischungsverhältnisses der einzelnen Bestandteile der Reinasche deutlich, daß die Aufnahme der Mineralstoffe in das in Ausbildung begriffene Nährgewebe mit ungleicher Intensität vor sich geht. So fand ARENDT die

1) VOGTHERR, Arch. Pharm., 1894, p. 489. — 2) R. ARENDT, Landw. Versuchstat., Bd. I, p. 50 (1860). — 3) J. P. NORTON, zit. bei WOLFF, Aschenanalysen, Bd. I, p. 27. — 4) K. PORTELE, Landw. Versuchstat., Bd. XXXII, p. 241 (1885). — 5) C. AMTHOR, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VI, p. 227 (1882). — 6) WOLFF, l. c., Bd. I, p. 55, 117. Neuestens G. ANDRÉ, Compt. r., Tome CXXXIX, p. 805 (1904).

Asche der Avenaährchen prozentisch während der untersuchten Reifungsstadien folgendermaßen zusammengesetzt:

Datum	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisen	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Chlor
30. Juni	33,68	1,26	8,96	5,72	0,46	15,20	2,90	4,82
10. Juli	22,56	1,50	8,76	6,01	0,14	20,85	·	3,79
21. „	17,14	0,60	8,69	7,25	·	33,50	1,51	5,00
31. „	13,03	0,15	7,35	8,96	·	36,50	4,96	3,84
Desgleichen NORTON:								
2. Juli	32,92	5,50	3,44	2,70	0,39	14,02	10,35	6,29
9. „	31,31	4,29	4,52	5,40	0,21	20,09	12,78	4,29
16. „	31,37	0,32	2,94	6,76	0,35	15,19	16,42	0,37
Ferner Phaseolus:								
Grüne Gemüsebohnen	36,83	19,88	7,75	6,33	2,78	17,06	3,96	1,70
Grüne Schminkbohnen	48,67	3,52	25,34	2,55	·	9,45	4,55	4,04
Reife Gartenbohnen	44,01	1,49	6,38	7,62	0,32	35,52	4,05	0,86
Ferner Aesculus:								
Unreif	58,77	·	9,93	2,24	·	20,83	3,66	4,77
Reif	56,28	·	11,73	0,41	·	22,03	1,17	10,59

Das hervorstechendste Moment in allen diesen Angaben ist die starke Zunahme des Gehaltes der Asche an Phosphorsäure, die auch in den Untersuchungen von AMTHOR an Vitis hervortritt, obwohl hier nur vorgerückte Reifestadien zur Analyse kamen; in den obengenannten drei Stadien stieg der Gehalt an P_2O_5 von 0,892 auf 0,910 und 0,93 Proz. der getrockneten Samen und das Verhältnis des Gehaltes an Phosphorsäure zum Aschengehalte von 1 : 3,4 auf 1 : 3,44 und 1 : 3,54.

Es wird demnach in den späteren Reifungsstadien wohl vorzüglich Phosphorsäure von außen in das Nährgewebe aufgenommen, was sich auch in den von ARENDT für die Ährchen von 1000 Haferpflanzen in den untersuchten vier Reifungperioden gegebenen absoluten Zahlen ausdrückt.

Datum	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisen	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Kieselsäure	Chlor
30. Juni	5,271 g	0,197	1,402	0,895	0,073	2,362	0,447	4,433	0,754
10. Juli	5,803 „	0,385	2,254	1,550	0,035	5,362	Spur	9,352	1,232
21. „	5,459 „	0,190	2,769	2,309	Spur	10,672	0,482	9,753	1,592
31. „	4,467 „	0,005	2,522	2,992	Spur	12,518	1,448	8,934	1,318

Nur der Magnesiagehalt zeigt ebenfalls noch ein kontinuierliches Ansteigen in stärkerem Maße als die übrigen Aschenstoffe. Der Kaligehalt scheint sein relatives Maximum schon in früheren Reifungsstadien zu erreichen und ändert sich in der Folge nur wenig oder zeigt selbst eine relative Abnahme in seinem Anteil an der Zusammensetzung der Nährgewebsasche. Der Gehalt an Kalk ändert sich in ähnlichen Verhältnissen; die übrigen Aschenbestandteile scheinen während der Samenreife nur in unerheblichem Maße aufgenommen zu werden.

Diese experimentellen Studien bedürfen aber notwendig noch einer umfassenden Neubearbeitung, um so mehr als die Löslichkeits- und Bindungsverhältnisse der einzelnen Aschenstoffe während der Entwicklung des Samens zum größten Teile noch unbekannt sind; ein befriedigendes Bild des ganzen Vorganges wird sich natürlich erst nach Feststellung aller dieser Dinge entwerfen lassen. Dann wird sich auch erst bestimmen lassen, ob die intensive Aufnahme von Mg und PO_4-Ionen während der ganzen Samenreife mit der Synthese von Phytovitellinen in Beziehung zu bringen ist, wie man vermuten darf. Übrigens hat IWANOFF[1]) durch mikrochemische Methoden ermittelt, daß während des Heranwachsens der Kotyledonen von Amygdalus, Prunus, Pisum anfänglich reichlich anorganische Phosphorsäure im Samen nachweisbar ist, welche sodann in organisch gebundene Phosphorsäure übergeführt wird.

§ 3.

Die Resorption der Aschenstoffe aus dem Nährgewebe bei der Samenkeimung.

Seit den grundlegenden Experimentaluntersuchungen von WIEGMANN und POLSTORFF (1842) ist es eine der wichtigsten Tatsachen der Pflanzenphysiologie, daß die Summe der Aschenstoffe im keimenden Samen der im reifenden Samen vorhanden gewesenen Mineralstoffmenge genau gleichbleibt, sobald man durch Kultur in einem Medium, welches eine Aufnahme von fremden Aschenstoffen durch den Keimling absolut ausschließt, eine Vermehrung des Aschenstoffgehaltes der Keimlinge von außen her unmöglich macht. Es werden demnach keinerlei Verbindungen, welche flüchtig wären und in Gas- oder Dampfform an die Luft abgegben würden, aus den vorhandenen Mineralstoffverbindungen im Keimungsstoffwechsel erzeugt: weder Schwefelwasserstoff noch flüchtige Phosphorverbindungen etc. Es handelt sich vielmehr bei der Keimung nur um eine Bewegung der im Nährgewebe vorhanden gewesenen Mineralstoffe nach den wachsenden Teilen von Keimstengel und Keimwurzel. Diese Vorgänge sind aber noch nicht hinreichend genug erforscht, als daß wir ein befriedigendes Bild von ihnen entwerfen könnten. Die vorhandenen experimentellen Arbeiten beschränken sich meist darauf, bei Keimlingen in aschenstofffreiem Medium den Gehalt der Reservestoffbehälter an Gesamtasche und deren prozentische Zusammensetzung mit den Mineralstoffvorräten der wachsenden jungen Pflanze zu vergleichen. In welcher Form die Aschenstoffe transloziert werden, ist meist noch nicht sichergestellt. Auch sind wir über die Natur der Lösungsvorgänge im Nährgewebe selbst nicht unterrichtet. Daß bestimmte Stoffwechselvorgänge dahin wirken, dem Keimling die nötige Mineralstoffnahrung ebenso wie die gespeicherten organischen Reservestoffe leicht und in passender Form zugänglich zu machen, ist kaum zu bezweifeln. Endlich ist zu beachten, daß das Nährgewebe selbst als lebendes Organ anzusehen ist, welches mit dem Keimling in Stoffwechselkorrelationen tritt und in seiner Tätigkeit in jeder Hinsicht von dem Wachstum und dem Stoffbedarf des Keimlings abhängt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß man aus isolierten Nährgeweben in ähnlicher Weise, wie es HANSTEEN und PURIEWITSCH[2]) bezüglich der

1) L. IWANOFF, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVI, p. 377 (1901). — 2) HANSTEEN, Flora, 1894, Erg.-Bd. p. 419; PURIEWITSCH, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXI, p. 1 (1898).

Kohlenhydrate erfuhren, durch künstliche Ableitung auch eine partielle oder totale Entleerung bestimmter Mineralstoffe erzielen kann; Versuche in dieser Richtung sind aber noch nicht angestellt.

In der Natur kommen noch manche biologisch wichtige Momente hinzu. Da das Würzelchen des Keimlings sehr bald seine Funktion antritt, Aschenstoffe aus dem äußeren Substrate aufzunehmen, beginnt ein Wettstreit dieser Art von Mineralstoffgewinnung mit der Resorption von Mineralstoffen aus dem Nährgewebe. Die Kombinationen, die hierdurch entstehen müssen, sind bisher noch gar nicht untersucht. Auch kommen wohl die in der Testa respektive Fruchtschale von Schließfrüchten enthaltenen Aschenstoffe physiologisch nicht außer Betracht. Es scheint nicht, als ob besondere Einrichtungen beständen, dieselben zu gunsten des Keimlings zu benützen; zahlreiche Erfahrungen zeigen, daß beim Einquellen der Samen ein großer Teil dieser Aschenstoffe in die Umgebung der Keimpflanze im Substrate diffundiert, und diese Stoffe können mit Aufnahme der Aschenstoffresorption durch das Würzelchen als Nahrung ausgenutzt werden.

Unter den ersten Experimentaluntersuchungen über die Aschenresorption aus dem Nährgewebe von Samen befanden sich die Analysen von BEYER[1]) von keimendem Lupinus luteus. In 1000 Stück getrockneter Samen in ungekeimtem Zustande waren 3,384 g Gesamtaschenstoffe vorhanden. Als die Würzelchen 1—1,5 Zoll lang waren, die Kotyledonen aber noch nicht vortraten, enthielten bei 1000 Stück getrockneter Keimlinge die Kotyledonen 3,025 g, das Hypokotyl 0,323 g, die Würzelchen 0,150 g Gesamtasche. In einem weiteren Stadium, als die Kotyledonen ergrünt waren, war in 1000 Keimlingen die Verteilung: 2,876 g Aschenstoffe in den Kotyledonen, 0,44 g in den Hypokotylen, 0,317 g in den Würzelchen.

Viel eingehender waren schon die Studien von SCHRÖDER[2]) an Phaseolus multiflorus. Lufttrockene Samen des untersuchten Materials enthielten auf je 1000 g folgende Mineralstoffmengen in Grammen:

	K_2O	Na_2O	P_2O_5	MgO	CaO	Fe_2O_3	Gesamtasche
In Kotyledonen	17,90	1,32	9,59	2,49	0,51	0,05	31,86
Embryo	0,07	0,01	0,11	0,02	0,01	0,00	0,22
Summe:	17,97	1,33	9,70	2,51	0,52	0,05	32,08

Als die Keimlinge die Primordialblätter ausgebildet hatten, und 2 bis 3 Internodien mit Laubblättern besaßen, wurden neuerdings Analysen angestellt und die gefundenen Aschenstoffmengen waren, auf je 1000 g luftrockenen Materials der einzelnen analysierten Organe bezogen, folgende:

		K_2O	Na_2O	P_2O_5	MgO	CaO	Fe_2O_3	Gesamtasche
In den Kotyledonen		7,03	0,50	2,36	0,99	0,48	0,04	11,40
In den Keimlingen		10,53	0,91	6,63	1,55	0,23	0,07	19,92
	Summe:	17,56	1,41	8,99	2,54	0,71	0,11	31,32
Im Keimling entfielen auf	Wurzel + Hypokotyl.	2,60	0,31	1,74	0,24	0,10	0,03	5,02
	1. Internodium	2,45	0,20	1,20	0,23	0,05	0,01	4,14
	Primordialblattstiele	1,37	0,09	0,43	0,11	0,02	0,00	3,02
	Primordialblätt.	1,56	0,24	1,34	0,47	0,03	0,02	3,66
	2. u. 3. Internod. u. Blätter	2,55	0,07	1,92	0,50	0,03	0,01	5,08

1) A. BEYER, Landw. Versuchstat., Bd. IX, p. 168. — 2) SCHRÖDER, ibid., Bd. X, p. 493.

Man ersieht aus diesen Zahlen ohne weiteres, daß die einzelnen Aschenstoffe der Kotyledonen von dem Keimling ungleich stark in Anspruch genommen worden sind. Noch deutlicher wird das Verhältnis, wenn man diese SCHRÖDERschen Zahlen in Prozenten der Gesamtasche ausdrückt. Von den einzelnen Aschenstoffen entfallen in Prozenten:

	Ungekeimte Samen		Keimpflanzen	
	Keimlinge	Kotyledonen	Keimlinge	Kotyledonen
K_2O	0,3896	99,611	59,96	40,04
Na_2O	0,7590	99,247	64,54	35,46
P_2O_5	1,1340	98,866	73,75	26,25
MgO	0,7960	99,204	61,02	38,98
CaO	1,9230	98,077	32,40	67,60
Fe_2O_3	—	100,0	63,64	36,36

Setzt man die in den Kotyledonen enthaltene Menge jedes einzelnen Aschenstoffes gleich 100, so beträgt die im Keimling enthaltene Quantität jedes Aschenstoffes:

	K_2O	Na_2O	P_2O_5	MgO	CaO	Fe_2O_3
bei ungekeimten Samen	0,390	0,765	1,15	0,802	1,96	0,0
in Keimpflanzen	146,34	182,01	280,95	156,54	47,92	175,03

Wenn man die Zahlen der zweiten Kolonne durch die entsprechenden Zahlen der ersten dividiert, so geben die erhaltenen Quotienten ein anschauliches Bild von der Intensität, mit welcher die einzelnen Aschenstoffe durch die Keimpflanze aus dem Nährgewebe resorbiert werden. Diese Verhältniszahlen können als „Resorptionskoeffizient" oder „Wanderungskoeffizient" bezeichnet werden. Aus dem SCHRÖDERschen Versuche berechnen sich folgende Resorptionskoeffizienten: für Kali 382,87, für Natron 238,0, für Phosphorsäure 244,94, für Magnesia 195,1, für Eisen 175,03, für Kalk 24,40. Die Zahl für Kalk gleich 1 gesetzt, werden also Kali 15,67mal, Natron 9,74mal, Phosphorsäure 10,02mal, Magnesia 7,98mal, Eisen 7,16mal so rasch vom Keimpflänzchen aufgenommen als der Kalk. Da experimentelle Untersuchungen in dieser Richtung in neuerer Zeit kaum angestellt worden sind, muß noch zukünftige Forschung lehren, ob diese Werte für relative Resorptionsgeschwindigkeit auch für andere Fälle zutreffen, und ob sich für den normalen Keimungsgang hier allgemeinere Regeln aufstellen lassen. Auch ist es nicht ausgeschlossen, daß sich die einzelnen Resorptionskoeffizienten durch Temperatur, Lichteinflüsse und andere Faktoren ändern. Vielleicht kann man auch willkürlich durch bestimmte Mineralstoffnahrung, die den Pflänzchen dargereicht wird, die einzelnen Resorptionskoeffizienten ändern. ANDRÉ[1]) hat bei Schminkbohnen, welche im normalen Erdboden keimten und erwuchsen, gefunden, daß auch hier im Anfang die Aschenstoffe aus den Kotyledonen entnommen werden, und die Gesamtasche der Kotyledonen auf etwa $^2/_5$ abnimmt, obwohl Kieselsäure und Kalk von Anfang an dem Boden entnommen wird. Daß diese Zusammensetzung der Asche bei Keimpflanzen, welche Mineralstoffe aus dem Boden aufzunehmen Gelegenheit haben, bereits in den ersten Tagen der Keimung starke Abweichungen von „aschenstoffreien Kulturen" zeigt, geht schon aus den älteren Analysen von Brassicakeimlingen durch WUNDER[2]) und aus anderen Arbeiten hervor. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß bezüglich mancher

1) G. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXXIX, p. 1262 (1900); Tome CXXXIII, p. 1011 (1901). — 2) G. WUNDER, Landw. Versuchstat., Bd. III, p. 159 (1861).

Aschenstoffe die Notwendigkeit des Bezuges aus dem Boden sehr früh hervortritt, und mindestens die Darbietung der betreffenden Substanzen von außen erhebliche Vorteile darbietet. Ob dies bezüglich des Kalkes in dem Maße eintrifft, wie es in den Untersuchungen von BOEHM und LIEBENBERG[1]) behauptet wurde, wäre wohl noch näher zu verfolgen; auch kann die schädliche Wirkung des Kalkmangels bei bestimmten Mischungen der Mineralstoffnahrung früher hervortreten, bei anderen später.

Die Form und Verbindung, in welcher die einzelnen Aschenstoffe aus dem Nährgewebe in die Keimpflanze einwandern, ist in den seltensten Fällen näher eruiert. Schon Feststellungen der in Wasser, Alkohol, Äther löslichen Anteile jedes Aschenstoffes in Kotyledo respektive Endosperm, und Keimpflanze während der einzelnen Keimungsstadien würden bessere Einsicht in diese Verhältnisse ermitteln, als wir sie bis jetzt besitzen. Für die Keimung von Pisum hat schon vor längerer Zeit KELLNER[2]) die Quantität der wasserlöslichen Aschenstoffe in verschiedenen Keimungsperioden eruiert. Allerdings ist hier eine Trennung des Materials in Kotyledonen und Keimlinge nicht vorgenommen worden. In dem ersten Keimlingsstadium (5 Tage) war die Wurzel stark entwickelt, das Epikotyl aber noch zwischen den Keimblättern eingeschlossen; im zweiten Stadium (10 Tage) waren Nebenwurzeln entwickelt und die Endknospe in Entfaltung begriffen. Die Zahlen sind die in 100 g lufttrockenen Samen enthaltenen Mengen in Grammen.

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	P_2O_5	Fe_2O_3	SO_3	SiO_2
Ungekeimte Samen, Gesamtasche	1,030	0,010	0,100	0,161	0,816	0,013	0,472	0,021
Lösl. Mineralstoffe nach Quellg.	1,009	0,004	0,006	0,116	0,726	0,003	0,463	0,005
„ „ „ Per. I	0,998	0,003	0,064	0,116	0,698	0,005	0,430	0,007
„ „ „ „ II	0,970	0,004	0,054	0,111	0,683	0,005	0,310	0,007

Nach diesen Resultaten würde sich die relative und absolute Menge der im Wasserextrakte enthaltenen Aschenstoffe nicht sehr ändern: der Kalk nimmt aber an Löslichkeit deutlich zu, während Phosphorsäure und Schwefel eine erkennbare Abnahme ihrer Wasserlöslichkeit zeigen. Wiederholt sind diese Untersuchungen bisher nicht, und es muß daher in suspenso bleiben, ob in allen Fällen ähnliche Resultate zu erhalten sind. Für die Phosphorsäure während der Keimung ist auf Grund mikrochemischer Untersuchungen und analytischer Erfahrungen von IWANOFF[3]) anzunehmen, daß eine rasche Vermehrung der anorganischen Phosphate, oder überhaupt der PO_4^{---}-Ionen, erfolgt, so daß nach 30 Tagen bei Vicia sativa 93 Proz. des Gesamtphosphors in dieser Form vorliegt. Da nach KELLNERS Erfahrungen die Wasserlöslichkeit abnimmt, könnte man an zunehmenden Gehalt an Ca- und Mg-Phosphat denken. Übrigens hat auch ANDRÉ[4]) die Vermehrung an Phosphat während der Keimung konstatiert, sowie schon früher TAMMANN[5]).

Über die Verhältnisse des Schwefels bei der Keimung verdanken wir TAMMANN nähere Aufklärungen. Dieser Forscher stellte fest, daß

1) A. v. LIEBENBERG, Sitz.-Ber. Wien. Akad. (I), Bd. LXXXIV (1881), J. BOEHM, ibid., Bd. LXXI, p. 287 (1875); L. v. PORTHEIM u. M. SAMEC, Flora, Bd. XCIV, p. 263 (1905). — 2) O. KELLNER, Landw. Versuchsstat., Bd. XVII, p. 412 (1874). — 3) IWANOFF, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVI, p. 355 (1901); Ber. bot. Ges., Bd. XX, p. 366 (1902). Vgl. auch E. SCHULZE u. N. CASTORO, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLI, p. 481 (1904). — 4) G. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXXXII, p. 1577 (1901). — 5) G. TAMMANN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IX, p. 416 (1885).

beim Keimen von Pisum unter Lichtabschluß eine Vermehrung der ursprünglich nur in geringen Mengen vorhandenen Schwefelsäure (0,067 Proz., 0,073 Proz.) auf das Dreifache erfolgt. Diese Bildung von SO_4-Ionen kann hauptsächlich nur auf Kosten des in cysteinartiger Bindung vorhanden gewesenen Eiweißschwefels erfolgen [SCHULZE [1]]. Damit steht auch die Feststellung von SERTZ [2]) im Einklange, daß bei der Keimung von Lupinus luteus der Gehalt an bleischwärzendem Schwefel stark abnimmt.

Siebenundfünfzigstes Kapitel: **Der Mineralstoffwechsel von unterirdischen Reservestoffbehältern.**

§ 1.

Die vorkommenden Aschenstoffe.

Seit älterer Zeit [HERAPATH [3]) und andere Untersucher] sind viele Analysen von Rhizomen, Zwiebeln, Knollen, Speicherwurzeln vorgenommen worden, ohne daß jedoch noch das Material in wünschenswertem Umfange vorliegen würde. So weit man erkennen kann, reihen sich die Verhältnisse aller dieser Speicherorgane an die Aschenstoffverhältnisse der Samennährgewebe an. Die prägnanten Eigenschaften als Reservestoffbehälter treten aber bei den genannten Organen manchmal nur in bestimmten Lebensstadien hervor, indem dieselben in gewissen Altersperioden der Nahrungsaufnahme aus dem Boden dienen, und dann erst ihren Funktionswechsel zu Speicherorganen durchmachen. In den vorliegenden Aschenanalysen läßt sich dieser Punkt häufig nicht mit genügender Schärfe in Betracht ziehen.

Bei den unterirdischen Reservestoffbehältern kehrt der relativ geringe Aschengehalt anderer Speicherorgane wieder. Sehr selten beträgt die Reinaschezahl 10 Proz. der Trockensubstanz; das Minimum liegt etwa bei 2,0 Proz. der Trockensubstanz. Eine größere Zahl von Analysenresultaten mag diese Verhältnisse illustrieren.

	Wassergeh. Proz.	Reinasche Proz.	
Polystichum Filix mas, Rhizom	—	2,78	WOLFF, l. c., Bd. I, p. 116.
Colocasia antiquorum	—	4,37	KELLNER, Jahresb. Agr.-Chem., 1884, p. 409.
Lilium tigrinum, Zwiebel	—	4,02	KELLNER, l. c.
Allium Cepa „	·	5,28	WOLFF, l. c., Bd. II, p. 127.
„ Porrum „	·	6,78	WOLFF, l. c., Bd. II, p. 127.
Asphodelus	·	3,90	WOLFF, l. c., Bd. II, p. 127.
Erythronium Denscanis, Zwieb.	9,405	1,169	DRAGGENDORFF, Just botan. Jahresber. 1878, Bd. I, p. 296.
Polygonatum biflorum, Rhiz.	5,9	2,30	GORRELL, ibid., 1892, Bd. II, p. 378.

1) E. SCHULZE, Landw. Jahrb., 1876, p. 821; Landw. Versuchstat., Bd. XIX. p. 172 (1876). Über S-Verbindungen in keimenden Samen sodann G. GOLA, Malpighia, Vol. XVIII (1905). — 2) H. SERTZ, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVIII, p. 323 (1903). — 3) TH. J. HERAPATH, Lieb. Ann., Bd. LXXII, p. 350 (1849).

	Wassergeh. Proz.	Reinasche Proz.	
Smilax officinalis, Rhiz.	—	2,36	WOLFF, l. c., Bd. I, p. 116.
Dioscorea edulis	·	2,278	MOSER, Versuchst., Bd. XX, p. 113 (1877).
„ dumetorum	69,62	1,015	THOMS, Just Jahresber., 1899, Bd. II, p. 75.
„ bulbifera	69,23	0,3076	HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, zit. b. MAISCH: Just, 1893, Bd. II, p. 464.
„ alata	?	2,964	PECKOLT, Just bot. Jahresber., 1885, Bd. I, p. 78.
„ aculeata L.	?	4,861	
„ sinuata Vell.	?	6,713	
„ sativa L.	?	2,727	
„ Batatas Dec.	?	4,173	
„ brasiliensis W.	?	1,630	
Iris germanica, Rhizom	·	3,64	PASSERINI, Jahresber. Agr.-Chem., 1892, p. 178.
Zingiber officinarum „	10,1	4,8	JONES, Just Jahresber., 1886, Bd. I, p. 198.
Curcuma „	8,72	7,07	A. E. LEACH, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXVI, p. 1210 (1904).
Hedychium spicatum	·	4,6	THRESH, ib., 1884, Bd. I, p. 187.
Alpinia officinarum	·	3,85	
Orchis sp. (Salep)	·	2,04	WOLFF, l. c., Bd. I, p. 116.
Odontoglossum crispum, Scheinknolle	91,86	0,764	GRÜTZNER, Chem. Centr., 1895, Bd. II, p. 142.
Nuphar luteum, Rhizom	·	5,19	GRÜNING, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 969 (1883).
Nymphaea alba „	·	5,47	
Nelumbo nucifera	·	5,03	KELLNER, l. c.
Cimicifuga racemosa	54,5	6,80	FALCK, Just Jahresber., 1885, Bd. I, p. 77.
Anamirta paniculata, äuß. Zone	13,0	5,0	BOCCHIOLA, ib., 1890, Bd. II, p. 304.
„ „ innere „	14,0	6,0	
Rumex hymenosepalus Torr.	11,17	4,38	WITTMACK, ib., 1887, Bd. II, p. 497.
Rheum	12,6	6,63	ELBOURNE, ibid., 1884, Bd. I, p. 178.
„	8,4	10,56	SCHINDELMEISER, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 792
„ russische Wurzel	·	11,7	WOLFF, l. c., Bd. I, p. 116.
Beta vulgaris, Zuckerrübe	·	3,83	WOLFF, l. c., Bd. II, p. 125.
„ „ Runkelrübe	·	7,58	
Armoracia rusticana	·	8,02	KELLNER, Jahresb., Agr.-Chem. 1886, p. 68.
Rhaphanus sativus	·	15,67	WOLFF, l. c., Bd. II, p. 127.
Brassica: Kohlrabi	·	8,17	
„ Turnips	·	8,01	WOLFF, l. c., Bd. II, p. 125.
Heuchera americana	8,08	6,14	PEACOCK, Just 1892, Bd. II, p. 389.
Stillingia silvatica, Wurzel	15,5	5,0	BICHY, ib., 1885, Bd. I, p. 89.

	Wassergeh. Proz.	Reinasche Proz.	
Manihot Aipi, Knolle, gesch.	61,3	1,32	EWELL u. WILEY, Jahresb. Agr.-Chem., 1894, p. 213.
Vitis sessiliflora Bak., Knolle	66,25	1,87	PECKOLT, Just, 1893, Bd. II, p. 468.
Pastinaca sativa	·	4,83	WOLFF, l. c., Bd. II, p. 125.
Apium graveolens	·	11,04	WOLFF, l. c., Bd. II, p. 127.
Daucus carota	·	5,47	WOLFF, l. c., Bd. II, p. 125.
Peucedan. eurycarpum, Knolle	10,3	5,06	TRIMBLE, Just, 1890, Bd. I, p. 91.
„ Canbyi	7,9	4,02	
Thapsia garganica	·	8,76	YVON, ib., 1877, p. 663.
Silphium perfoliatum	·	9,74	
Cyclamen europaeum	73,5	1,646	MICHAUD, ib., 1887, Bd. I, p. 183.
Ipomoea Batatas	·	8,09	KELLNER, l. c.
Solanum tuberosum, Peru	·	0,409	MEISE, Chem.-Ztg. 1881, p. 651.
„ „ Europa	·	3,73	
Stachys tuberifera	·	5,48	STROMER u. STIFT, Just, 1892, Bd. I, p. 446.
Rubia tinctorum, Rhizom	·	5,78	WOLFF, l. c., Bd. I, p. 116.
Uragoga Ipecacuanha	10,85	2,43	CRIPPS u. WHITBY, Just, 1892, Bd. II, p. 376.
Petasites officinalis	·	7,41	SCHLAGDENHAUFFEN u. REEB, ib., 1885, Bd. I, p. 84.
Lappa major	·	3,59	KELLNER, l. c.
Helianthus tuberosus	·	7,49	U. DILL, Jahresb., Agr.-Chem., 1881, p. 355.
Cichorium Intybus	·	6,51	A. MAYER, ibid., 1883, p. 352.

Bei derartigen Analysen zu wissenschaftlich-physiologischen Zwecken sollten jedoch die Reservestoffbehälter im Zustande der Vegetationsruhe und maximaler Füllung untersucht werden, und nur jene Teile zur Analyse kommen, nach Beseitigung der Rinde etc., welche tatsächlich als Speichergewebe fungieren. Arbeiten mit diesen Voraussetzungen liegen jedoch zur Zeit kaum vor.

Ähnliche Reserve, wie sie gegenüber den Gesamtaschenzahlen, die heute zur Verfügung stehen, geboten ist, müssen wir uns auch bezüglich der Beurteilung des Gehaltes an einzelnen Aschenbestandteilen auferlegen. Der Kaligehalt ist in den meisten Fällen ungefähr mit der Hälfte des Reinaschengewichtes angegeben, und im allgemeinen begegnen wir hier eher höheren Zahlen als bei Samennährgeweben. Der K_2O-Gehalt der Asche unterirdischer Reservestoffbehälter kann aber selbst 70 Proz. übersteigen, und in einem von WOLFF angeführten Falle wurde in Zuckerrübenasche 78,4 Proz. K_2O konstatiert. Werte unter 30 Proz. Kali sind relativ selten. Der Gehalt an Natron erreicht auf NaCl-haltigem Terrain und bei Salzpflanzen in unterirdischen Speicherorganen manchmal eine beträchtliche Höhe: bis über 30 Proz. der Reinasche; in anderen Fällen sinkt er bis auf Spuren herab. Der Kalkgehalt der Asche von unterirdischen Speicherorganen schwankt ungemein. In reifen typischen Reservestoffbehältern beträgt er meist unter 10 Proz., ähnlich wie bei Samennährgeweben, und kann selbst hier und da unter 1 Proz. sinken. Manche Wurzeln enthalten aber wieder ungemein viel Kalk in ihrer Asche. Nach den von WOLFF (l. c. I, 117) mitgeteilten Analysen, wurde für offizinelle Rheumwurzel 76,54 Proz. und 84,63 Proz.

CaO in der Asche gefunden, im Krapprhizom 34,54 Proz., im Rhizom von Polystichum Filix mas 43,27 Proz., in Allium Cepa 22,87 Proz. Der Magnesiagehalt stellt sich bei unterirdischen Reservestoffbehältern relativ niedriger, als in Samennährgeweben. Die gefundenen Werte betragen meist 3—6 Proz., steigen selten über 10 Proz. und schwanken ziemlich bedeutend. Es sei daran erinnert, daß die höheren Zahlen für MgO hauptsächlich bei Samennährgeweben beobachtet werden, welche reich an Fett und Phytovitellin sind; derartige Verhältnisse werden aber bei unterirdischen Reservestoffbehältern kaum gefunden. Die Zahlen für den Eisengehalt sind sehr schwankend, aber fast durchaus ebenso gering wie bei Samen. Sehr auffällig ist eine von WOLFF mitgeteilte Angabe von 10,42 Proz. Fe_3O_2 in der Asche von Glycyrrhizastolonen. Nach STOKLASA[1]) ist es möglich, aus Allium Cepa durch Behandlung des entfetteten Materials mit sehr verdünnter Salzsäure eine organische Eisenverbindung zu isolieren, welche mit dem von BUNGE aus Eidotter dargestellten „Hämatogen“ identisch zu sein schien. Näheres ist über diese Verbindung nicht bekannt, und es wäre zu prüfen, ob diese Eisenverbindung ein Spaltungsprodukt von Nukleoproteiden oder Nukleinen darstellt.

Der Gehalt an Phosphorsäure kann auch in unterirdischen Speicherorganen recht bedeutend sein, und bis nahe an 30 Proz. der Reinasche derselben ansteigen. Meist ist er jedoch wesentlich niedriger als bei Samennährgewebe. Die Durchschnittswerte bewegen sich zwischen 15 und 20 Proz. der Reinasche. Daß man in vielen Zwiebeln und Knollen reichliches Vorkommen von Calciumphosphat konstatieren kann, welches durch Einlegen dieser Organe in Alkohol in Form von Sphärokristallen ausgeschieden wird, geht aus einer Reihe von Beobachtungen von HANSEN, LEITGEB, ZIMMERMANN und IWANOFF[2]) hervor. Doch fand IWANOFF in den Blütenzwiebeln von Allium Schoenoprasum nur sehr geringe Mengen von phosphorsaurem Salz. Der Gehalt an Schwefel, Kieselsäure, Chlor in unterirdischen Speicherorganen ist bedeutenden Schwankungen unterworfen.

Einzelheiten sind in den nachfolgenden analytischen Daten zu ersehen, die überhaupt das im Voranstehenden gesagte näher illustrieren sollen.

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
1. Solanum tuberosum	60,06	2,96	2,64	4,93	1,10	16,86	6,52	2,04	3,46
2. Helianthus tuberos.	47,74	10,16	3,28	2,93	3,74	14,00	4,91	10,02	3,87
3. Beta: Zuckerrübe	53,13	8,92	6,08	7,86	1,14	12,18	4,20	2,28	4,81
4. Brassica Rapa	46,93	5,65	11,33	3,68	0,61	14,51	9,62	1,06	6,59
5. Daucus Carota	36,92	21,17	11,34	4,38	1,01	12,79	6,45	2,38	4,59
6. Cichorium Intybus	38,30	15,68	7,02	4,69	2,51	12,49	7,93	4,93	6.95
7. Pastinaca officinal.	54,50	1,51	11,44	5,71	1,12	19,52	5,19	1,61	3,79
8. Armoracia rustican.	38,96	2,10	10,10	3,66	1,51	10,39	24,72	7,20	1,36
9. Rhaphanus sativus	21,98	3,75	8,78	3,53	1,16	41,12	7,71	8,17	4,90
10. Apium graveolens	43,19	—	13,11	5,82	1,41	12,83	5,58	3,85	15,87
11. Allium porrum	30,72	14,15	10,37	2,92	7,61	16,69	7,35	7,36	3,11
12. „ Cepa	34,03	2,48	22,87	4,65	2,27	17,35	5,68	8,50	2,41
13. Dioscorea japonic.	50,70	·	10,09	7,77	2,70	4,83	5,90	·	·
14. Nelumbo nucifera	42,58	·	3,98	5.28	1,19	13,96	8,16	·	·
15. Sagittaria sagittifol.	62,11	·	1,30	3,59	0,68	14,41	4,99	·	·
16. Lappa major	41,61	·	10,46	19,01	2,42	8,13	·	·	·

1) STOKLASA, Compt. rend., Tome CXXVII, p. 282 (1898). — 2) HANSEN, Flora 1889, p. 408; Arbeit. bot. Inst. Würzburg, Bd. III; LEITGEB, Bot. Ztg., 1887, p. 129; Mitteil. bot. Inst. Graz (1888); ZIMMERMANN, Beiträge z. Morphol. u. Physiol. d. Pflanzenzelle, p. 311; IWANOFF, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVI, p. 361 (1901).

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
17. Batatas edulis	53,27	·	12,78	9,23	0,68	8,49	·	·	·
18. Colocasia antiquor.	66,0	·	4,16	6,83	1,18	9,11	·	·	·
19. Conophallus konjaku	54,52	·	12,48	5,28	0,87	6,68	.	.	·
20. Lilium tigrinum	53,50	·	1,59	3,23	0,41	10,21	·	·	·
21. Iris germanica	33,18	·	41,06	3,26	2,71	0,11	8,86	·	·
22. Dioscorea edulis	47,49	10,636	13,354	3,433	0,695	9,987	3,55	0,853	12,45
23. Odontoglossum crisp.	25,31	1,76	19,78	11,21	0,07	3,07	1,05	2,17	1,92

Die Analysen 1—12 sind dem Werke WOLFFS entnommene Mittelwerte[1]), die Analysen 13—20 stammen von KELLNER[2]), 21 von PASSERINI[3]), 22 von MOSER[4]) und 23 von GRÜTZNER[5]). In dem letzten Untersuchungsobjekte wurden auch Spuren von Tonerde, Mangan und Lithium gefunden.

Nach den Zusammenstellungen von WOLFF (l. c. II 134) sind ferner die bezüglich der einzelnen Aschenstoffen konstatierten Quantitätsschwankungen in ihrem relativen Verhältnisse für einige Untersuchungsobjekte folgende.

Solanum tuberosum: Kali 44—73,6 Proz.; Natron 0—17,5 Proz.; Kalk 0,4—7,2 Proz.; Magnesia 1,3—13,6 Proz.; Eisen 0—7,2 Proz.; Phosphorsäure 8,4—27,1 Proz.; Schwefelsäure 0,4—14,9 Proz.; Kieselsäure 0—8,1 Proz. und Chlor 0,7—12,6 Proz.

Futterrunkelrübe: Kali 25,6—69,4 Proz.; Natron 5,3—39,2 Proz.; Kalk 1,9—8,8 Proz.; Magnesia 2,1—7,9 Proz.; Eisen 0,3—3,1 Proz.; Phosphorsäure 2—13 Proz.; SO_3 2—6 Proz.; Kieselsäure 0—10 Proz. und Chlor 1,9—35,5 Proz.

Turnips: Kali 26,6—62,6 Proz.; Natron 0—20,7 Proz.; Kalk 5,5—15,9 Proz.; Magnesia 1,6—6,4 Proz.; Eisen 0,2—2,9 Proz.; Phosphorsäure 5,5—18,9 Proz.; Schwefelsäure 2,6—18,1 Proz.; Kieselsäure 0—8 Proz.; Chlor 1,4—13,4 Proz.

Daucus carota: Kali 17—55,8 Proz.; Natron 10,9—34,8 Proz.; Kalk 6,9—16,5 Proz.; Magnesia 0,6—7,3 Proz.; Eisen 0—2 Proz.; Phosphorsäure 9,6—16,4 Proz.; Schwefelsäure 3,5—11,7 Proz.; Kieselsäure 0,9—5,7 Proz.; Chlor 0—10,5 Proz.

Cichorium Intybus: Kali 27,9—54,9 Proz.; Natron 2,8—24,7 Proz.; Kalk 4,4—10,8 Proz.; Magnesia 1,3—8,1 Proz.; Eisen 0,8—7,2 Proz.; Phosphorsäure 8,7—16,3 Proz.; Schwefelsäure 5,1—15,1 Proz.; Kieselsäure 1,1—17,2 Proz.; Chlor 1,8—10,6 Proz.

Rubia tinctorum: Kali 26,6—52,7 Proz.; Natron 0,4—15,9 Proz.; Kalk 11,7—36,2 Proz.; Magnesia 3,1—20,4 Proz.; Eisen 0,3—3,4 Proz.; Phosphorsäure 4,6—11,5 Proz.; Schwefelsäure 1,3—3,9 Proz.; Kieselsäure 0,6—6,1 Proz.; Chlor 2,6—13,3 Proz.

Pastinaca sativa: Kali 36,1—65,0 Proz.; Natron 0—6,1 Proz.; Kalk 7,7—16,8 Proz.; Magnesia 0—9,9 Proz.; Eisen 0—2 Proz.; Phosphorsäure 15,6—23,8 Proz.; Schwefelsäure 3,9—6,5 Proz.; Kieselsäure 0—4,1 Proz; Chlor 2,8—4,7 Proz.

Ipomoea batatas: Kali 43,7—59,7 Proz.; Natron 1,9—10,6 Proz.; Kalk 2,4—14,0 Proz.; Magnesia 1,7—5,1 Proz.; Eisen 0,5—1,5 Proz.; Phosphorsäure 9,4—12,4 Proz.; Schwefelsäure 3,6—8,3 Proz.; Kieselsäure 0,9—7,1 Proz.; Chlor 10,7—15,1 Proz.

1) WOLFF, l. c., Bd. II, p. 125, 127, 128. — 2) O. KELLNER, Jahresber. Agrik.-Chem., 1886, p. 65; 1884, p. 111 u. 117. — 3) N. PASSERINI, ibid., 1892, p. 178. — 4) J. MOSER, Landw. Versuchstat., Bd. XX, p. 113 (1877). — 5) R. GRÜTZNER, Chem. Centr., 1895, Bd. II, p. 142.

§ 2.
Das Verhalten der Aschenstoffe während der Reifung unterirdischer Speicherorgane.

Während das Verhalten der Aschenstoffe während des Austreibens unterirdischer Reservestoffbehälter nach Beendigung der Vegetationsruhe noch so gut wie gar nicht untersucht ist, gestattet uns, eine Anzahl von analytischen Studien, die allerdings vorwiegend praktischen Zielen gewidmet waren, wenigstens ein vorläufiges Bild von der Bewegung der Mineralstoffe während des Heranwachsens und Ausreifens der unterirdischen Speicherorgane zu geben. So weit diese Untersuchungen erkennen lassen, sind die Verhältnisse jenen bei reifenden Samen nicht unähnlich. Auch hier vermindert sich der prozentische Gehalt der Trockensubstanz der Organe an Aschenbestandteilen, indem die organischen Reservestoffe in viel stärkerem Maße als die Mineralsubstanzen vermehrt werden. Fast immer deutlich ausgeprägt ist die fortschreitende prozentische Verminderung des Kalkgehaltes der Reinasche und die prozentische Vermehrung ihres Phosphorsäuregehaltes. Das Kali pflegt sich eher relativ zu vermindern; die Magnesia zeigt in einzelnen Fällen eine relative Vermehrung. Der Schwefelsäuregehalt desgleichen. Der Eisengehalt ist in der Regel in reifen Speicherorganen prozentisch geringer geworden.

In zwei an Kartoffelknollen angestellten Untersuchungen, welche bei Wolff (l. c., Bd. I, p. 74, 75) wiedergegeben sind, treten die meisten dieser Charakterzüge hervor:

	Reinasche	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisen	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Kiesels.	Chlor
I. Knollen 92 Tage nach d. Saat	5,76	66,3	2,6	2,9	1,4	1,6	13,0	4,5	3,6	5,1
„ 111 „ „ „ „	4,21	63,8	2,2	2,6	4,0	1,9	15,7	4,1	2,3	4,3
„ 126 „ „ „ „	4,89	63,5	1,9	3,1	3,6	2,0	14,6	5,0	2,4	5,0
„ 154 „ „ „ „	4,54	64,8	1,4	2,0	4,3	1,9	16,8	4,7	1,4	3,4
II. Knollen am 1. Juli	3,36	56,78	4,91	5,61	4,79	1,17	14,95	6,42	2,22	3,05
„ „ 29. „	2,27	62,75	1,07	2,88	4,97	0,63	13,70	8,02	2,53	4,77
„ „ 28. August	2,66	60,12	1,19	3,32	5,11	1,29	15,06	8,46	3,38	2,65
„ „ 2. Oktober	2,68	53,07	2,60	2,87	5,91	0,63	19,70	12,40	1,48	1,76

Besonders zahlreiche Untersuchungen sind der Entwicklung der Zuckerrübe gewidmet worden, bei welcher die Änderungen im Gehalte an Mineralstoffen in Beziehung zur dargereichten Düngung und in Beziehung zum Zuckergehalte der Speicherwurzel von großem praktischen Interesse waren. Von dem Gange der Veränderungen im Aschenstoffgehalte während der Ausbildung der Zuckerrübe gibt die nachfolgende Untersuchungsreihe ein Bild (Wolff, l. c., Bd. I, p. 87).

	Reinasche	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisen	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Kiesels.	Chlor
Wurzel am 20. Juli	7,31	48,0	14,25	3,44	7,89	0,73	15,99	4,22	3,34	2,77
„ „ 9. August	6,81	41,0	12,60	5,08	9,33	1,12	18,42	4,47	3,34	6,0
„ „ 31. „	6,66	44,69	10,38	5,47	9,17	1,52	16,82	4,97	4,70	2,95
„ „ 15. Septemb.	5,02	46,44	7,82	6,52	9,96	0,83	16,92	4,20	4,66	3,43
„ „ 30. „	4,33	48,34	6,73	6,65	8,66	0,70	18,58	4,31	3,40	3,40
„ „ 16. Oktober	3,83	44,08	5,72	6,46	10,48	1,15	17,85	8,89	3,06	2,97

Daß der Aschengehalt der Wurzeln mit zunehmender Zuckerspeicherung prozentisch abnimmt, ist eine vielfach erwähnte Erfahrung, und man findet auch hervorgehoben, daß zuckerreiche Rassen sich durch niedrigen prozentischen Mineralstoffgehalt auszeichnen [SCHNEIDEWIND und MÜLLER[1])]. Entsprechend der geringen Mehrspeicherung von Kali während der Reife, schädigt Kalimangel erst dann, wenn die Kalizufuhr auf ein Minimum herabgesetzt wird [WILFARTH, RÖMER und WIMMER[2])]. Sehr ausgeprägt ist der Vorteil, welchen eine gute Versorgung mit Phosphorsäure gewährt. Ist wenig P_2O_5 geboten, so wird nach WILFARTH eine zwar zuckerreiche doch kleine Wurzel erzeugt. Reichliche Darreichung von Phosphat äußert sich sowohl im gesteigerten Wachstum als im höheren Zuckergehalte [PÉLIGOT, JOULIE, PELLET[3])]. Nach Ermittlungen von GRÉGOIRE[4]) scheint es aber, als ob die stärkste Ausnützung und Wirkung der dargereichten Phosphorsäure in die ersten Stadien des Vegetationsganges fiele, also leicht lösliche Phosphate einen größeren Vorteil böten. Im Safte der Zuckerrübe findet sich nach PÉLIGOT viel phosphorsaures Kali und viel phosphorsaure Ammoniakmagnesia.

Für die Entwicklung von Turnips wurden folgende Befunde verzeichnet (WOLFF, l. c., Bd. I, p. 92, 93):

	Reinasche	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisen	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Kieselsäure	Chlor
I. Wurzel 2 Wochen alt	17,77	17,07	7,12	29,7	7,42	8,17	9,44	11,03	9,65	.
„ 3 „ „	17,73	25,52	9.60	31,0	6,86	3,29	7,69	10,05	5,89	.
„ 7 „ „	7,88	21,95	9,18	21,32	7,99	5,33	10,66	14,47	7,23	2.39
„ 13 „ „	11,34	32,36	14,53	8,47	4,50	6.26	13,67	12,26	5,56	3,10
„ 18 „ „	8,85	41,81	9,33	8,25	4,07	1,81	15,03	12,54	2,60	5,90
„ 21 „ „	9,16	43,12	9,32	9,28	3,82	1,75	16,92	11,14	1,31	4,38
II. Wurzel am 7. Juli	15,80	21,95	9,88	13,99	9,39	5,99	12,83	10,78	10,69	5,83
„ „ 11. August	7,74	36,29	15,88	9,61	4,59	2,52	13,73	10,40	2,86	5,30
„ „ 1. September	8,96	33.30	11,15	9,76	4,68	1,59	12,65	19,03	3.12	6,21
„ „ 5. Oktober	9,32	31,40	12,40	13,58	5,57	1,54	11,38	14,64	3,48	6.54

Für die Wurzel von Daucus carota (l. c., p. 96):

	Reinasche	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisen	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Kieselsäure	Chlor
Am 25. Juli	6,51	28,67	34,67	8,75	5,72	0,39	13,19	4,44	2,19	2,56
„ 14. August	7,04	26,29	39,50	7,68	6,14	0,53	12.27	4,41	1,27	2,48
„ 4. September	6,29	29,11	29,50	10,24	6,75	0,89	14,56	4,52	3,34	1,41
„ 19. „	6,01	22,19	33,99	10,85	6,35	0,45	16,11	7,27	1,04	2,26
„ 10. Oktober	6,04	30,48	28,86	11,53	6,46	0,49	14,99	3,49	2,08	2,09

Cichorium Intybus (l. c., p. 97):

	Reinasche	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisen	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Kieselsäure	Chlor
Wurzel 40 Tage alt	8,05	47,75	16,67	15,52	1,88	1,66	4,41	5,53	1,53	5,42
„ 50 „ „	5,43	47,22	18,41	13,44	2,45	0,87	4,58	5,09	1,21	7,61
„ 60 „ „	4,11	43,75	18,51	12,39	3,66	1,25	6,81	5,42	0,96	9,64
„ 70 „ „	3,68	44,02	16,09	9,25	5,19	0,91	10.08	5,05	0,78	9,86
„ 80 „ „	3,22	42,58	16,29	8,42	5,48	0.97	11,64	5,67	0,98	9,81
„ 90 „ „	2,89	43,21	15,87	7,43	5,76	0,71	11,97	5,04	0,95	10,94
„ 100 „ „	3,06	39,92	18.66	8,44	4,68	1,21	11.84	5,73	1,09	10,54
„ 110 „ „	2,91	38,41	18,90	8,21	4,80	0,91	12,17	6,48	1,19	10,49
„ 120 „ „	2,91	38,91	18,74	7,81	4,71	1,00	12,31	6,17	0,94	10,64
„ 130 „ „	2,94	38,48	18,40	7,74	4,97	0.89	12,80	6,61	1,07	10.65

1) W. SCHNEIDEWIND u. H. C. MÜLLER, Journ. f. Landw., Bd. XLIV, p. 1 (1896). Vgl. auch PAGNOUL, Compt. rend., Tome LXXX, p. 1010 (1875). — 2) H. WILFARTH, RÖMER u. WIMMER, Zeitschr. Ver. f. Rübenzuckerind., 1901, p. 993. — 3) E. PÉLIGOT, Compt. rend., Tome LXXX, p. 219, 133 (1875); H. JOULIE, ibid., Tome LXXXII, p. 290 (1876); PELLET, Ann. chim. phys. (5), Tome XVI, p 145 (1879). — 4) ACH. GRÉGOIRE, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 59.

Bei Hyacinthus orientalis hat VAN ROJEN[1]) bestimmt, wie viel Mineralstoffe in absoluter Menge von der Zwiebel von der Blütezeit an bis zur Entnahme aus dem Boden nach erlangter Reife aufgenommen werden. Es vermehrte sich die ursprünglich noch vorhandene Mineralstoffmenge in drei Versuchen um 281,5 Proz., 178,02 Proz. und 67,7 Proz.

Dem Gesagten ist zu entnehmen, daß gewiß ein kompliziertes Spiel von Regelungen der Aufnahme der zur Verfügung stehenden Aschenstoffe unterläuft, ehe das Organ seine definitive Mischung von Mineralstoffen in geeigneter Quantität besitzt. Wie überall bei Vorgängen der Stoffaufnahme durch den Organismus, ist es auch hier kein einfaches physikalisches Gleichgewicht, welches sich zwischen Außenlösung und Zellinhalt herstellt, sondern es ist in erster Reihe die Plasmahaut mit ihren charakteristischen Fähigkeiten, welche die Regulation des Prozesses bestimmt. In Hinsicht auf diesen Punkt sind die Erfahrungen lehrreich, welche NATHANSOHN[2]) an Querscheiben von Dahliaknollen sammelte. An dem Preßsafte der vorher in Salzlösungen verschiedener Konzentration eingelegten Querscheiben ließ sich leicht durch quantitative Bestimmung kontrollieren, wie groß die Zellsaftkonzentration in Bezug auf das dargebotene Salz gegenüber der Außenflüssigkeit war. In vielen Fällen war ein annähernd der Konzentration der Außenlösung proportionales Ansteigen und Fallen der Innenkonzentration sicher zu stellen. Meist wurde aber auch in verdünnten, lange nicht plasmolytisch wirksamen Lösungen, die Konzentration der äußeren Lösung selbst annähernd nicht erreicht. Auch dann, wenn die vorher durch Einlegen in Salzlösung auf eine gewisse Konzentration des Zellsaftes gebrachten Präparate in verdünntere Salzlösung versetzt wurden, stellte sich im Zellsafte nicht die äußere Konzentration wieder her. Natürlich können diese ersten experimentellen Erfahrungen über Stoffregulation noch nicht im entferntesten ein Verständnis für die Art und Weise des elektiven Aufnahmsvorganges im normalen Leben vermitteln, zeigen aber doch, daß wir in erster Linie auf die Erforschung der Eigentümlichkeiten der Plasmahaut angewiesen sind, welche veränderliche Eigenschaften des Organs bedingen, und daher in ihren Wechselwirkungen mit den äußeren Faktoren einem näheren Studium zu unterziehen sind.

Achtundfünfzigstes Kapitel: **Die Mineralstoffe von Stammknospen und ihr Verhalten beim Austreiben.**

Nur wenige Fälle sind hier eingehender studiert. SCHRÖDER[3]) verdanken wir nähere Feststellungen über das Verhalten der Mineralstoffe beim Austreiben der Knospen von Acer platanoides. Die Aschenbestandteile, deren die jungen Triebe in ihrem Stoffwechsel und Wachstum benötigen, werden zum größten Teile aus dem Vorrate geschöpft, welcher in den Achsenorganen aufgespeichert liegt. Weder die Knospen selbst mit ihren eigenen aufgestapelten Materialien, noch die direkte Auf-

1) A. E. VAN ROJEN, Biedermanns Centr., 1879, p. 360. — 2) A. NATHANSOHN, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXIX, p. 607 (1904). — 3) J. SCHRÖDER, Suppl. Tharander forstl. Jahrbuch, 1878, p. 173.

nahme der Mineralstoffe aus dem Boden durch die Wurzeln des Baumes können den notwendigen Bedarf decken. Am stärksten ist die Entnahme an Phosphorsäure aus den Achsenteilen, aber auch der Zustrom von Kali nach den Knospen ist ein erheblicher; weniger vermindert wird der Magnesiavorrat der Achsenorgane. In Bezug auf die Mineralstoffe ist daher die Bedeutung der Knospen selbst als Reservestoffbehälter gewiß nicht groß. Ähnlich scheinen aber die Verhältnisse auch bei anderen Holzpflanzen zu liegen. Nach DESBARRES[1]) enthalten junge entrindete Zweige von Rhus elegans im Winter und nach der Knospenentfaltung im Frühjahr:

	Proz.		Proz.			Proz.		Proz.	
Im Winter:	1,60	Asche,	4,56	P_2O_5	darin;	22,76	K_2O;	42,62	Kalk
Im Frühjahr:	1,23	„	3,42	„	„	21,47	„	41,41	„

Die Sprossen japanischer Bambusaarten enthalten nach KELLNER[2]) 1,18 Proz. Asche. Auch bei Bambusa wandern nach SHIBATAS[3]) Feststellungen die Mineralstoffe rasch von den Rhizomen aus, und speziell Phosphorsäure und Magnesia ließen sich in den Prokambialsträngen der wachsenden Spitzen direkt nachweisen. Magnesia soll hier in den Rerservestoffbehältern, hauptsächlich in den Siebröhren, reichlich vorkommen.

Wiederholt war endlich das Zuckerrohr Gegenstand von Aschenanalysen. KNOP[4]) fand in gesunden Sprossen 2,333 Proz. Aschenbestandteile. Hiervon entfielen auf SiO_2 0,810, CaO 0,06, MgO 0,162, P_2O_5 0,070, SO_3 0,080, Cl 0,289, K_2O 0,861, Na_2O 0,001 Proz. der Trockensubstanz. Über die von diesem Forscher für schizophyllumkrankes Zuckerrohr, sowie über die von STUTZER[5]) für serehkrankes Zuckerrohr mitgeteilten Aschenanalysen läßt sich kaum eine sichere Meinung äußern, da die gefundenen Veränderungen: Steigen des Aschengehaltes resp. Verminderung von Schwefel und Kali schwer zu erklärende sekundäre Folgen tiefgreifender Stoffwechselstörungen darstellen. Daraus folgt, daß wenig Wahrscheinlichkeit besteht, etwa der Serehkrankheit durch eine passende Mineraldüngermischung beizukommen. SPRANKLING[6]) hat für das Zuckerrohr festgestellt, daß die wachsenden oberen Teile der Sprosse reich an Phosphaten sind, während die aufgenommene Kieselsäure in die Blätter befördert und daselbst gespeichert wird. Im Anschlusse an die Befunde von SHIBATA darf man vielleicht annehmen, daß der Transport von Magnesiaverbindungen und Phosphorsäure zum großen Teile durch die Siebröhren vollzogen wird. Übrigens hat auch früher schon ZACHARIAS[7]) im Siebröhreninhalte von Cucurbita pepo Magnesia und Phosphorsäure nachgewiesen. Sphärite von phosphorsaurer Magnesia sah HANSEN[8]) in Zuckerrohrstämmen nach Einlegen derselben in Alkohol in zahlreichen Parenchymzellen auftreten. Bei der Composite Hebeclinium (Eupatorium) macrophyllum sollen nach dem gleichen Verfahren Gipssphärite zu erhalten sein.

Auch die für Spargelsprosse (im Austreiben) bei WOLFF gegebenen Mineralstoffbestimmungen lassen vermuten, daß sich die Vorgänge bei

1) DESBARRES, Biedermanns Centr. Agrik.-Chem., 1879, p. 946. — 2) O. KELLNER, Jahresber. Agrik.-Chem., 1886, p. 357. — 3) K. SHIBATA, Journ. Coll. Scienc. Tokyo, Vol. XIII, p. 329 (1900). — 4) KNOP, Landw. Versuchstat., Bd. XXX, p. 277 (1884). — 5) A. STUTZER, ibid., Bd. XL, p. 325 (1892). — 6) SPRANKLING, Proc. chem. soc., Vol. XVIII, p. 196 (1902). — 7) E. ZACHARIAS, Bot. Ztg., 1884, p. 65. — 8) A. HANSEN, Arbeit. bot. Inst. Würzburg. Bd. III, p. 115 (1884).

der Mineralstoffresorption von Knospen jenen von keimenden Samen etc. anreihen.

Asparagus:	Reinasche	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisen	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Kieselsäure	Chlor
Maxim.	10,5	39,2	41,1	18,1	6,3	5,8	21,9	7,9	13,7	7,9
Mittel	7,26	24,04	17,08	10,85	4,32	3,38	18,57	6,18	10,09	5,93
Minim.	5,5	6,0	4,0	5,1	3,0	0,9	13,8	4,1	0,7	4,4
Betula, Frühjahrsknospen:	4,0	23,56	.	21,42	11,2	0,75	28,14	8,97	0,77	2,53

Neunundfünfzigstes Kapitel: **Die Mineralstoffe des Holzes der Bäume.**

Das massiv entwickelte wasserleitende System der holzigen Achsen bildet ein bequem zugängliches Untersuchungsmaterial beim Studium der Physiologie der Mineralstoffe. Spezielles Interesse bieten die Aschenstoffe der holzigen Stammteile deswegen, weil sie die Leitungswege der durch die Wurzeln aufgenommenen Mineralstoffe einschließen. Schon ältere Untersucher, wie HJELM, BERTHIER, C. SPRENGEL u. a.[1]) bemühten sich, genaue Aschenanalysen verschiedener Holzarten zu gewinnen; in neuerer Zeit wurde durch eine Anzahl trefflicher forstbotanischer Arbeiten das Wesentlichste über die Verteilung der Mineralstoffe im Holze der Bäume bereits festgestellt.

Der Totalgehalt an Aschenstoffen im gesamten Holzkörper ist in der Regel ein relativ kleiner, beträgt oft weniger als 1 Proz. der Trockensubstanz und geht relativ nicht häufig bis auf 3—4 Proz. der Trockensubstanz hinauf; auch in hochgradig „verkernten“ Hölzern ist dieser Gehalt an Mineralstoffen nicht überschritten. Das Minimum des Gesamtholzaschengehaltes dürfte bei 0,2 Proz. liegen. Beobachtungen von SCHROEDER[2]) lehrten, daß man durch Auslaugen mit Wasser von den Aschenstoffen des Fichtenholzes einen erheblichen Teil entfernen kann; nicht ausgelaugtes Holz enthielt 0,232 Proz., ausgelaugtes Holz 0,183 Proz. der Trockensubstanz an Aschenbestandteilen. Es ist aber der weitaus größere Teil demnach in Form wasserunlöslicher Verbindungen zugegen, wozu u. a. unlösliche Zellmembranstoffe und unlösliche Einlagerungen gehören. Anderweitige Untersuchungen über diese Frage sind allerdings noch nicht angestellt.

Es ist a priori zu erwarten, daß das lebhaft funktionierende Splintholz sich inbezug auf seine Aschenstoffe von den älteren Holzteilen desselben Stammquerschnittes merklich unterscheiden dürfte, was auch experimentell bestätigt wurde. Schon SPRENGEL gab an, daß das Kern-

1) J. HJELM, Crells Ann., 1784, Bd. I, p. 450; P. BERTHIER, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXII, p. 240 (1826); C. SPRENGEL, Journ. prakt. Chem., Bd. I, p. 138 (1834); L. HOFFMANN, Lieb. Ann., Bd. LVI, p. 125 (1845); C. BISCHOF, Journ. prakt. Chem., Bd. XLVII, p. 193 (1849); A. MÜLLER, ibid., p. 335. — 2) J. SCHROEDER, Tharander forstl. Jahrb., Bd. XXIV, p. 55 (1874).

holz aschenstoffärmer ist als das Splintholz. Dies ist in der Tat oft der Fall, wenn im Kernholze nicht massenhafte Kalkeinlagerungen vorhanden sind. Olea europaea enthält nach BECCHI[1]) im Splint 5,04 Proz., im Kernholze 1,42 Proz. Aschenstoffe. Bei Larix decidua fand WEBER[2]) in zwei Analysen den Reinaschegehalt des Splintholzes zu 2,70 Proz. und 2,29 Proz. der Trockensubstanz, während das Kernholz 1,77 Proz. und 0,98 Proz. Aschenstoffe aufwies. Bei Populus tremula fand hingegen v. BRANKE[3]) die Differenzen im Aschengehalte von Splint und Kernholz nicht scharf ausgeprägt. Ein 50-jähriger Quercusstamm, welchen WEBER[4]) untersuchte, enthielt im Splintholze 0,5 Proz., im Kernholze 0,22 Proz. der Trockensubstanz an Reinasche, während ein 345-jähriger Stamm die Werte 0,28 Proz. für Splint und 0,22 Proz. für Kernholz ergab. Für Fagus silvatica liegen differierende Angaben vor. WEBER[5]) fand in einem 220-jährigen Stamm im Splint 0,42 Proz., im Kernholze 0,37 Proz. der Trockensubstanz an Reinasche. ZIMMERMANN[6]) aber konstatierte bei der Untersuchung eines 94-jährigen Rotbuchenstammes für die einzelnen konzentrischen Holzschichten an Aschengehalt:

Jahresring	1—15	15—25	25—35	35—45	45—60	60—83	83—94 (Splint)
Aschengehalt	1,162	0,825	0,645	0,612	0,555	0,458	0,205 Proz.
$CaCO_3$-Gehalt	0,579	0,251	Spur	Spur			

Voraussichtlich liegt dies begründet in den verschieden stark entwickelten Kalkeinlagerungen des Kernholzes. Bei Betula alba dürften nach SCHROEDERS[7]) Analysen ebenfalls Kalkeinlagerungen vorkommen. Hier ergab sich:

	an Rohasche	CaO	MgO
im Splintholze	0,22 Proz.	0,066	0,018
„ Kernholze	0,40 „	0,149	0,036

Die Ablagerungen von Calciumkarbonat verursachen in anderen Fällen eine viel bedeutendere Steigerung des Aschengehaltes des Kernholzes gegenüber dem Splint. So fand MOLISCH[8]) bei Ulmus campestris im Kernholze 2,2 Proz., im Splint 1,34 Proz. Asche; bei Zygophyllum arboreum im Kernholze 3,65 Proz., im Splint 1,21 Proz. Aschenbestandteile. ZIMMERMANN konstatierte für das Kernholz der Wurzel einer 102-jährigen Ulmus effusa im innersten Kernholze sogar 8,862 Proz. Aschenstoffe, davon 6,651 Proz. $CaCO_3$, in den mittleren Holzlagen war 3,271 Proz. Reinasche mit 2,427 Proz. $CaCO_3$ vorhanden. Auch im Kernholze von Vitis vinifera ist nach den Analysen von KREMLA[9]) im Kernholze der Aschenstoffgehalt infolge von Kalkablagerungen bedeutend höher als im Splinte; analog verhielt sich auch das Wundkernholz. Vielleicht gibt es aber auch Fälle, in welchen das Kernholz, ohne daß in demselben Kalkablagerungen reichlich zugegen sind, sich aschenstoffreicher erweist als der Splint und die bisherigen Befunde müssen nicht ausnahmslos gelten.

---

1) E. BECCHI, zit. WOLFF, Aschenanalysen, Bd. II, p. 103. — 2) R. WEBER, Allg. Forst- u. Jagdztg., 1873, p. 367; Forstl. naturw. Zeitschr., Bd. II, p. 209 (1893). — 3) v. BRANKE, Just bot. Jahresber., 1883, Bd. I, p. 58. — 4) WEBER, 1876, zit. bei WOLFF, Aschenanalysen, Bd. II, p. 78. — 5) R. WEBER, zit. bei WOLFF, l. c., p. 68. — 6) H. ZIMMERMANN, Zeitschr. angew. Chem., 1893, p. 426. — 7) J. SCHROEDER, 1865, zit. bei WOLFF, Bd. I, p. 122. — 8) H. MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXXIV, Juni 1881. — 9) H. KREMLA, Jahresbericht u. Programm der k. k. önolog. u. pomolog. Lehranstalt Klosterneuburg, 1896. Vgl. auch NESSLER, Landw. Versuchstat., Bd. XIV, No. 2 u. 3 (1873).

Der Aschenstoffgehalt des Holzes ändert sich auch mit der Region des Baumes und nimmt nach den Enden der Wasserbahnen hin zu. Im Gipfel der Bäume und in den Ästen ist das Holz durchschnittlich aschenstoffreicher als in den basalen Stammpartien. So enthielt in Untersuchungen von SCHÜTZE[1]) Pinus silvestris im Wurzelstück 0,312 Proz., im Stamme in Brusthöhe 0,334 Proz., in der Stammmitte 0,318 Proz., im Gipfel 0,315, im Astholze 1,224 Proz. Reinasche in der Trockensubstanz. Bei Picea excelsa fand SCHROEDER[2]) im Stammholze 0,169 Proz., im Gipfelstück 0,26 Proz., in über 1 cm starken Ästen 0,32 Proz. Aschenstoffe; bei Abies pectinata fand derselbe Autor[3]) im Stamme 0,253 Proz., im Gipfel 0,234 Proz., im Astholze 0,303 Proz. Asche; und in Betula alba in den peripheren Lagen des Stammholzes 0,160 Proz., im Zweigholze 0,64 Proz. Reinasche in der Trockensubstanz[4]). Dies hängt wahrscheinlich mit der nach dem distalen Ende des Holzkörpers zu relativ zunehmenden Splintholzquantität zusammen.

Mit der relativen Zunahme an nicht mehr funktionierenden Holzschichten während des Älterwerdens des Baumes hängt es wieder zusammen, wenn das Totalholz alter Bäume aschenstoffärmer wird, als das Gesamtholz junger Stämme. So geben Zahlen von WITTSTEIN[5]) an, für das Stammholz der Fichte mit 135 Jahren 0,33 Proz. Asche, mit 172 Jahren 0,46 Proz. Asche, mit 220 Jahren 0,38 Proz. Asche. WEBER[6]) fand für den entrindeten Stamm von Fagus silvatica mit 10 Jahren 0,56 Proz., mit 20 Jahren 0,46 Proz., mit 40 Jahren 0,45 Proz., mit 50 Jahren 0,36 Proz. Aschengehalt; für entrindete Eichenstämme von 15 Jahren 0,53 Proz., von 25 Jahren 0,41 Proz. Reinasche im Holze.

Schwankungen des Aschenstoffgehaltes im Holze mit der Jahreszeit haben sich in einer Reihe von Untersuchungen ergeben. Zum Teile lassen sich dieselben wohl mit der verschiedenen Intensität des Wachstums im Holzzuwachse, auch mit dem verschieden starken Strome von gelösten Mineralsubstanzen, der sich durch den Holzkörper bewegt, in Verbindung bringen. Doch ist eine vollständige Erklärung der Erscheinung nach dem heutigen Stande der Forschung noch kaum möglich. Zur Zeit lebhafter Vegetationstätigkeit wurde der Aschengehalt des Holzes oft merklich höher gefunden. So enthielt in (älteren) Analysen von STAFFEL[7]) das junge Holz von Aesculus am 6. Mai 10,91 Proz. Reinasche, am 1. September 3,38 Proz.; Juglans regia im jungen Holze am 31. Mai 10,03 Proz., am 27. August 2,99 Proz. Reinasche. DITTMANN[8]) fand wieder im entrindeten Rotbuchenstamme am

30. Jan. Proz.	31. März Proz.	29. April Proz.	29. Mai Proz.	28. Juni Proz.	24. Sept. Proz.	22. Nov. Proz.	
0,503	0,467	0,466	0,411	0,383	0,475	0,452	an Asche.

Auch für die Eiche fand DITTMANN nur kleine Schwankungen:

1. I. Proz.	31. III. Proz.	29. IV. Proz.	29. V. Proz.	28. VI. Proz.	27. VII. Proz.	26. VIII. Proz.	24. IX. Proz.	24. X. Proz.	22. XI. Proz.	21. XII. Proz.
0,489	0,509	0,518	0,477	0,455	0,450	0,512	0,473	0,524	0,475	0,482

1) W. SCHÜTZE, Allg. Forst- u. Jagdztg., 1876, Bd. VIII, p. 371. — 2) J. SCHROEDER, Tharander forstl. Jahrb., Bd. XXIV, p. 257 (1874). — 3) Derselbe: Forstchem. u. pflanzenphysiol. Untersuch., 1. Heft (1878). — 4) Derselbe in WOLFF, l. c., Bd. I, p. 122. — 5) WITTSTEIN, Hennebergs Journ. Landw., 1855. — 6) R. WEBER, Forstl. Blätter v. Grunert, 1876, p. 257. — 7) STAFFEL, Liebig-Kopps Jahresber. Chem., 1850, Tab. D. — 8) G. DITTMANN, bei WOLFF, l. c., Bd. II, p. 71.

aus denen man kaum irgend eine Folgerung ziehen kann. Doch treten Steigerungen des Holzaschengehaltes im Frühling auch in neueren Analysen von SCHROEDER [1]) hervor. Für Picea excelsa ergab sich

	im April Proz.	August Proz.	November Proz.	Februar Proz.	
Außenholz	0,226	0,229	0,252	0,199	Asche
Innenholz	0,201	0,224	0,236	0,189	„
Gesamtholz	0,213	0,223	0,243	0,194	„
Wassergehalt des frischen Holzes	43,55	39,84	41,29	39,51	

Bei Acer platanoides enthielt das Stammholz am 5. April 0,407 Proz., am 18. Mai 0,292 Proz. Aschenstoffe. Bei Populus tremula fand v. BRANKE am meisten Aschenstoffe im Winterholze, im Sommer erfolgte eine Verminderung, im Herbste trat im Splint bereits wieder Vermehrung des Aschengehaltes ein; im Kernholze war dieser Übergang unbestimmt. Nach diesen Angaben würden hier die Aschenstoffe der Reservematerialien (K, PO_4, Mg) für die gesamten Mengenverhältnisse entscheiden. Natürlich ist in diesen und anderen Fällen auch die Translokation der in den holzigen Achsen gespeicherten Reservematerialien mit ihren Aschenstoffen mitzuberücksichtigen, was in den bisherigen Untersuchungen noch kaum ausreichend geschehen ist.

Der Kaligehalt der Holzasche, um mit der Behandlung der einzelnen Bestandteile der Reinasche des Holzkörpers zu beginnen, schwankt je nach der Pflanzenart innerhalb sehr weiter Grenzen. Dabei spielt natürlich der relative Gehalt an Kalk und deren Mineralstoffen eine wichtige Rolle. Kalireiches Holz besitzen Abies pectinata (bis 44,62 Proz.), Juglans nigra (bis 39 Proz.), Rubus fruticosus (29 Proz.), Quercus (39 Proz.), Fagus silvatica (bis 38 Proz. der Reinasche). Werte zwischen 10—20 Proz. werden aber viel häufiger gefunden, auch weniger als 10 Proz.; Werte von weniger als 5 Proz. K_2O in der Reinasche werden wiederum selten gefunden.

Nach den Feststellungen von SCHROEDER an Fichtenholz ist hier fast $^3/_4$ des Gesamtkali durch Wasser aus dem Holze extrahierbar, findet sich also in Form von wasserlöslichen anorganischen und organischen Verbindungen. Weitere Erfahrungen müssen erst zeigen, ob dieses Verhältnis allgemeiner zutrifft.

Das Splintholz pflegt in seiner Asche meist mehr Kali zu enthalten als das ältere Holz, doch fehlt es diesbezüglich nicht an Ausnahmen. Als Zahlenbeispiele mögen dienen:

	Kaligehalt in Splint	in Kernholz
bei Larix	28,17	12,49 Proz. der Reinasche
Olea europaea	13,0	20,94 „ „ „
Betula alba	20,78	10,11 „ „ „
Fagus silvatica	24,42	26,83 „ „ „
Quercus 50 Jahre	36,66	26,17 „ „ „
„ 345 „	32,41	48,02 „ „ „

und so gab auch DAUBE [2]) an, daß das Kernholz von Lärche, Kiefer, Eiche, Buche und Fichte ärmer an Kali sei als der Splint, während

1) J. SCHROEDER, Tharander forstl. Jahrb., Bd. XXIV, p. 177 (1874); Forstchem. u. pflanzenphys. Unters., Heft 1 (1878). — 2) W. DAUBE, Forstl. Blätter, Bd. VII, p. 177 (1883). Andere Angaben bei RAMANN, Zeitschr. Forst- u. Jagdwesen, 1883, p. 1.

WEBER[1]) im Gegensatze hierzu bei der Rotbuche eine starke Zunahme des Kaligehaltes im Holze vom Splint gegen den Kern zu konstatierte. Worauf die Kaliansammlung im Kernholze beruht, ist noch nicht sichergestellt. Bei Larix fand aber auch WEBER[2]) im Splint mehr Kali als in dem Kernholze: Kernholz 0,210 Proz. und 0,123 Proz., Splintholz 0,707 Proz. und 0,645 Proz. K_2O in der Reinasche; hier ist übrigens auch der Kalkgehalt im Kernholze nicht relativ so groß, als daß die Differenz im Kaligehalte auf diesen Faktor zurückgeführt werden könnte. Bei Buchen, die reichlich Samen produzierten, fand WEBER[3]) den Splint besonders reich an Kali und Mg, während der PO_4-Gehalt sich gegen spärlich fruktifizierende Bäume nur wenig unterschied.

Einer Klärung bedarf auch noch die Differenz im Kaligehalte des Holzes aus verschiedenen Regionen des Baumes. Bei Abies pectinata fand SCHROEDER im Stammholze am meisten K_2O (44,62 Proz. der Reinasche) im Gipfelholze 35,12 Proz., im Holze älterer Äste 28,91 Proz. Bei Picea excelsa waren erhebliche Differenzen überhaupt nicht zu konstatieren. Hingegen fand SCHÜTZE[4]) bei Pinus silvestris im Wurzelstück 17,34 Proz., im Stamm in Brusthöhe 12,31 Proz., in der Stammmitte 12,03 Proz., im Gipfel 16,08 Proz., im Astholze 25,71 Proz. der Holzasche an K_2O; hier tritt eine Steigerung des Kaligehaltes nach den jungen Teilen des Holzes zu deutlich hervor. Dasselbe ist übrigens auch der Fall in älteren bei WOLFF (l. c., Bd. I, p. 122) mitgeteilten Analysen des Birkenholzes von MALAGUTI-DUROCHER und BERTHIER.

Die von STAFFEL, SCHROEDER und anderen Autoren beobachtete Vermehrung des Kaligehaltes des Holzes im Frühjahr kann mit der Lösung der Reservestoffe und deren Translokation in Zusammenhang gebracht werden. So enthielt das Holz von Aesculus am 6. Mai 64,19 Proz., am 1. September 19,42 Proz. der Reinasche an Kali, Juglans am 31. Mai 42,74 Proz., am 27. August 15,29 Proz. Kali; Acer platanoides am 5. April 30,46 Proz., am 18. Mai 19,91 Proz. in der Holzasche. In den von DITTMANN für Eiche und Rotbuche mitgeteilten Zahlen sind hingegen die Schwankungen (vielleicht durch Kompensation mehrerer Umstände) sehr gering. Wie SCHROEDER zeigte, ist die Kalizunahme im Splint im Frühjahr größer als die Zunahme im Innenholze. Fichtenholz enthielt in

	April	August	Novemb.	Februar	
Außenholz	23,36	17,81	21,22	22,12	Proz. K_2O in der Reinasche
Innenholz	18,25	17,27	15,25	18,20	„ „ „ „ „

Das sommerliche Minimum des Kaligehaltes in der Holzasche fand VON BRANKE auch bei Populus tremula wieder.

Der Natrongehalt der Holzasche ist meist wohl recht gering: $^1/_2$—2 Proz. Er steigt bei Prunus avium bis auf 10,13 Proz., Ulmus campestris 13,72 Proz., Sorbus Aria 15,93 Proz.[5]), bei Prosopis Algarobilla bis 12,45 Proz., Machaerium fertile 11,26 Proz. [SIEWERT[6])]; Holz von Pinus montana ergab in einer Analyse von WITTSTEIN (1850)[7]) sogar 24,46 Proz. Na_2O in der Asche; hingegen fand SIEWERT in der Asche des Holzes von Tectona grandis nur 0,04 Proz. Na_2O. Die bezüglich des Kaligehaltes im Holze festgestellten Schwankungen in der Quantität

1) WEBER, Bot. Centr., Bd. XXXII, p. 314 (1887). — 2) R. WEBER, Forstl. naturwiss. Ztg., Bd. II, p. 209 (1893). — 3) WEBER, ibid., Bd. I, p. 13 (1893). — 4) W. SCHÜTZE, Zeitschr. Forst- u. Jagdwesen, Bd. VIII, p. 371 (1876). — 5) Nach älteren Analysen mitgeteilt von WOLFF, Bd. I, p. 129. — 6) M. SIEWERT bei WOLFF, Bd. II, p. 105. — 7) Vgl. WOLFF, Bd. I, p. 126.

ließen sich für Natron nicht eruieren. Kernholz scheint meist weniger Natron zu führen als Splintholz. In SCHROEDERS Auslaugungsversuchen enthielt Fichtenholz vor der Extraktion mit Wasser 1,67 Proz. Na_2O, ausgelaugtes Holz 2,74 Proz.; im Extrakte waren nur 4,12 Proz. des veraschten Rückstandes an Natron zugegen; es scheint also ein erheblicher Teil des Natrongehaltes mit Wasser nicht extrahierbar zu sein. Die individuellen Schwankungen des Natrongehaltes der Holzasche sind übrigens sehr groß.

Kalk prävaliert meist unter den Aschenbestandteilen des Holzes und macht sehr häufig über $^3/_4$ des gesamten Holzaschengewichtes aus, indem oft 60—78 Proz. CaO in der Reinasche von Holz gefunden werden. Die meisten Hölzer sind entschieden kalkreich zu nennen, doch gibt es auch beträchtlich kalkärmere Holzarten. Zu den kalkreichen Holzpflanzen gehören (nach WOLFFS Zusammenstellungen):

Tilia grandifolia	75,92	Proz. CaO in der Reinasche
Robinia pseudacacia	58,30	" " " " "
Citrus Aurantium	68,88	" " " " "
Sorbus Aucuparia	76,13	" " " " "
Fraxinus excelsior	62,14	" " " " "
Populus tremula	66,5	" " " " "
Ulmus campestris	77,31	" " " " "
Fagus silvatica	60,25	" " " " "
Quercus pedunculata	76,27	" " " " "
Caesalpinia Sappan	77,77	" " " " "

Kalkarmes Holz besitzen:

Rubus fruticosus	29,57	Proz. CaO
Abies pectinata	10,17	" "
Tectona grandis	31,35	" "
Machaerium fertile	22,13	" "
Picea excelsa	29,41	" "

Über die Quantitätsschwankungen, welche der Kalkgehalt im Holze derselben Pflanzenart zeigen kann, geben nachstehende, ebenfalls dem Werke von WOLFF entnommene Beispiele Aufschluß.

Fagus silvatica: 10—20-jähr. Stammholz ohne Rinde	26,3—33,5 %	CaO in der Reinasche
" " : 50—90-jähr.; Scheitholz	36,2—49,5 %	
Quercus pedunculata: 15—25-jähr. Stammholz ohne Rinde	19,0—27,6 %	
Betula alba: Holz ohne Rinde	19,5—45,8 %	
Pinus silvestris: Scheitholz	41,5—62,1 %	
Larix decidua: Stammholz ohne Rinde	33,7—61,9 %	
Picea excelsa: " " "	26,3—39,8 %	

Ein vikariierendes Verhältnis des Gehaltes an Kalk zum Gehalte des Holzes an Kieselsäure ergab sich bisher nur in einzelnen Fällen, auf welche noch zurückzukommen sein wird. Als wichtiger Membranstoff („Gerüstsubstanz") und als ein Stoff, welcher bei der „Verkernung" des Holzes hervorragend beteiligt ist, findet sich Kalk meist weitaus reichlicher im älteren Holze als im Splint. Nach Daten der WOLFFschen Zusammenstellungen enthalten:

	I	II	III	IV	V	
bei	Larix	Betula	Fagus 220 ann.	Quercus 345 ann.	50 ann.	
Kernholz	49,27	49,82	42,55	23,78	36,89	Proz. CaO
Splintholz	39,09	41,11	34,67	25,12	26,40	" "

So wie der sub IV angeführte Fall von Quercus, ergab auch eine von WEBER für Larix angestellte Analyse, daß in selteneren Vorkommnissen der Splint sogar etwas kalkreicher sein kann als die alten Holzschichten.

Die Untersuchungen von MOLISCH[1]) über das Holz der Ebenaceen und über die Ablagerung von Calciumkarbonat im Stamme dikotyler Holzgewächse haben auf die weitverbreitete Erscheinung aufmerksam gemacht, daß im Kernholze und im Wundholze vieler holziger Dikotyledonen die Gefäße mit dichten Füllmassen von kohlensaurem Kalk erfüllt sind, welche im Querschnitte oft sphäritartige Struktur zeigen. Solches kristallinisches Calciumkarbonat findet sich aber auch in Tracheiden, Holzfasern und Parenchymzellen des Kernholzes. Zunächst bildet sich die Verkalkung als dünne Schicht an der Zellwand aus, bis sie als solider Embolus das Zelllumen völlig verlegt.

HART[2]) fand in Rissen und Sprüngen des Stammes von Hieronyma alchorneoides Ablagerungen, welche zu 86 Proz. aus kohlensaurem Kalk bestanden. Daß die im Holze vorkommenden Kalkverbindungen wasserunlöslich sind, geht auch aus den Auslaugungsversuchen von SCHROEDER hervor; nicht ausgelaugtes Fichtenholz enthielt 32,06 Proz., ausgelaugtes Holz 38,35 Proz., der Rückstand des Wasserextraktes aber 5,63 Proz. seiner Asche an CaO. Die Beobachtungen über den Kalkgehalt des Holzes in verschiedener Höhe des Baumes entsprechen meist dem verschiedenen Alter und der ungleichen Verkernung des Holzes. So ergab sich für:

	Wurzelstück	Stamm in Brusthöhe	Stammitte	Gipfel	Astholz
Pinus silvestris	36,38 %	54,96 %	59,48 %	52,62 %	26,17 % CaO

Ferner für:

	Stammholz	Gipfel	Astholz
Picea excelsa	39,82 %	34,43 %	38,73 % CaO in der Reinasche
Abies pectinata	10,17 %	12,10 %	13,52 % „ „ „ „

doch fehlt es, wie der Fall von Abies zeigt, auch an entgegengesetzten Befunden nicht, welche noch schwer zu deuten sind.

Von analytischen Ergebnissen über den Kalkgehalt des Holzes verschieden alter Bäume seien nachstehende angeführt:

	10	15	20	25	40	50	135	172	345 Jahre alt	
Fagus silvatica, entrindeter Stamm	27,49	·	28,37	·	27,35	27,50	·	·	·	% CaO
Quercus	·	27,58	·	24,51	·	36,89	·	·	23,78	% „
Picea excelsa							46,49	47,84	29,41	% „

Danach scheint sich bei der Gesamtholzanalyse der Kalkgehalt kaum in bestimmter Richtung mit dem Alter des Baumes zu verändern.

Bei den bereits zitierten Untersuchungen über die Aschenstoffe des Holzes zu verschiedenen Jahreszeiten (STAFFEL, SCHROEDER, DITTMANN) ergab sich mehrfach in Verbindung mit dem Anschwellen des Gehaltes des Holzes an anderen Aschenbestandteilen zur Zeit der lebhaften Stofftranslokation im Frühling eine Senkung des relativen Kalkgehaltes, doch war in den von DITTMANN untersuchten Rotbuchen- und Eichenstämmen dieses Verhältnis nur schwach oder gar nicht ausgeprägt.

---

1) H. MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXX (1879); Bd. LXXXIII (1881); Bot. Centr., 1881, Bd. I, p. 425. Vgl. auch KOHL, Kalksalze u. Kieselsäure (1889), p. 113; P. MELNIKOFF, Dissert. Bonn, 1877. — 2) HART, Annals of Bot., Vol. I, p. 361 (1887).

In den Analysen SCHROEDERS von Fichtenholz tritt die Senkung des Kalkgehaltes im August hervor, stärker im Außenholze als im Innenholze:

	April	August	November	Februar	
Außenholz	32,62	24,31	32,04	32,66 %	CaO
Innenholz	34,23	28,26	39,24	34,14 %	„

vielleicht spielt hierbei die Neubildung zahlreicher noch kalkarmer Zellmembranen im Holze eine Rolle.

Der Gehalt der Holzasche an Magnesia beträgt in der Regel 5—10 Proz. oder etwas mehr. Höhere Werte führt WOLFF an für das Holz von Rubus „fruticosus" (15,81 Proz.), Betula (bis 18 Proz.), auch bei der Eiche wurden Zahlen von 15—23 Proz. MgO gefunden, bei Larix bis 24,51 Proz. Nach COUNCLER[1]) enthält aber Lärchenstammholz immer 11 Proz. MgO, Abies pectinata und Picea excelsa immer weit unter 10 Proz. MgO (6,53 und 6,41 Proz.). Im allgemeinen sind abnorm hohe und tiefe Werte für Mg nicht häufig. Unter 1 Proz. Mg enthält die Asche des Holzes selten: Xanthoxylum Coco (0,37 Proz.), Acacia Cebil (0,94 Proz.).

Der Magnesiagehalt von Splintholz- und Kernholz weist kaum ausgesprochene Differenzen in konstanter Richtung auf. Es wurde gefunden in

	Larix	Betula	Fagus 220 ann.	Quercus 50 ann.	id. 345 ann.	
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	
Kernholz	13,40	11,98	19,50	5,57	2,35	MgO in der Reinasche.
Splint	7,99	11,10	20,10	7,65	5,62	„ „ „ „

Doch fand WEBER auch in zwei Analysen von Lärchenholz den Splint Mg reicher als das Kernholz (0,202 und 0,132 Proz. im Kernholze, 0,293 und 0,182 Proz. im Splint). In einer Anzahl von Bestimmungen ergab sich schwach ausgesprochener Mehrgehalt an Magnesia im Holze des Gipfelteiles und der Äste gegenüber den unteren Stammpartien des Baumes:

	Stamm	Gipfel	Astholz		
Fichte	9,35 Proz.	9,84 Proz.	11,39 Proz.	MgO in d. Reinasche	(SCHROEDER).
Tanne	8,84 „	9,26 „	9,41 „	„ „ „ „	

Bei den durch SCHÜTZE an Holz von Pinus silvestris ermittelten Zahlen tritt jedoch dieses Verhältnis nicht zutage. Deshalb läßt es sich auch nicht angeben, ob in den anderen Fällen Mehrgehalt an Eiweiß und Protoplasma in den oberen Teilen des Holzkörpers das Plus an MgO bedingt oder nicht. Bei der Analyse des Gesamtholzes verschieden alter Bäume ergab sich ebenfalls keine in konstanter Richtung verlaufende Veränderlichkeit des Magnesiagehaltes. Bei Fagus wurde ein Ansteigen des MgO-Gehaltes mit dem Alter des Holzkörpers beobachtet, bei Quercus und Picea aber ein Fallen.

Fagus silvatica	Proz.		Quercus pedunculata	Proz.		Picea excelsa	Proz.	
10 Jahre	12,40	MgO	15 Jahre	13,40	MgO	135 Jahre	8,82	MgO
20 „	11,95	„	25 „	11,60	„	172 „	4,65	„
40 „	14,54	„	50 „	5,57	„	220 „	6,30	„
50 „	13,36	„	345 „	2,35	„			
220 „	19,50	„						

1) G. COUNCLER, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. I, p. 161.

In den mehrfach erwähnten Aschenanalysen des Holzes einer Baumart zu verschiedenen Jahreszeiten finden sich meist Hindeutungen, daß zur Zeit lebhafter Stoffbewegung im Holzkörper im Frühjahr eine Steigerung des Magnesiagehaltes gefunden wird. Dies ist auch aus den von DITTMANN mitgeteilten Zahlen für Eichenholz zu ersehen, wo wenigstens ein schwaches Maximum Ende Mai gefunden wurde; bei Fagus trat aber dieses Verhältnis nicht hervor. Nach SCHRÖDERS Erfahrungen partizipiert in erster Linie die äußere Partie des Holzkörpers an dieser MgO-Vermehrung. Bei Picea excelsa ergab sich

	April	August	Nov.	Febr.	
in Außenholz	10,44	7,89	9,37	9,47	Proz. MgO in der Reinasche
„ Innenholz	13,07	14,94	12,77	13,40	„ „ „ „ „

Durch Extraktion mit Wasser konnte SCHROEDER dem Fichtenholze nur sehr wenig Magnesiumverbindungen entziehen. Die Asche nicht ausgelaugten Holzes ergab 13,38 Proz. MgO, jene des ausgelaugten Holzes 15,89 Proz. MgO, die Asche des Extraktrückstandes enthielt nur 2,98 Proz. MgO. Diese Versuche würden passend erweitert und zu verschiedenen Vegetationsstadien an vergleichbarem Material angestellt noch ein zutreffenderes Bild von der physiologischen Rolle der Magnesiumverbindungen im Holzkörper abgeben können.

Der Eisengehalt des Holzkörpers übersteigt in zahlreichen Fällen nicht die Grenzen, welche der Eisengehalt jugendlicher Pflanzengewebe erreicht und bewegt sich zwischen 0,5 und 0,8 Proz. der Reinasche. Doch geht er andererseits nicht selten bis auf mehrere Prozente der Reinasche hinauf: Olea europaea 2,11 Proz.; Citrus Aurantium 3,08 Proz.; Acacia Cebil 5,1 Proz.; Aspidosperma Quebracho 2,41 Proz.; Jodina rhombifolia 2,45 Proz; Tecoma radicans 2,48 Proz., Cedrela brasiliensis 5,57 Proz.; Buxus 3,82 Proz.; Populus virginiana 4,47 Proz.; Sorbus Aucuparia 3,24 Proz. Fe_2O_3. In einem Falle wurde in Fichtenholz sogar 10,07 Proz. Fe_2O_3 in der Reinasche angegeben (WOLFF l. c.) Wasserlöslich ist nur ein geringer Teil des im Holze vorhandenen Eisens. SCHROEDER fand in nicht ausgelaugtem Fichtenholze 6,33 Proz., in ausgelaugtem Holze 7,38 Proz., im Wasserextrakte nur 2,38 Proz. der Asche an Eisenhydroxyd. Das Kernholz kann anscheinend entweder eisenreicher oder auch eisenärmer sein als das Jungholz. Als Zahlenbeispiele seien angeführt:

	Larix	Betula	Fagus	Quercus 50 ann.	id. 345 ann.	
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	
Kernholz	4,78	1,26	1,13	1,63	1,69	Fe_2O_3 in d. Reinasche
Splint	4,15	1,43	2,11	1,42	2,30	„ „ „ „

Über den Eisengehalt des Holzes aus verschiedenen Teilen der Bäume geben nachstehende Daten Aufschluß:

	Stamm	Gipfel	Astholz
Fichte	0,79 Proz.	1,22 Proz.	0,96 Proz. Fe_2O_3 in der Reinasche
Tanne	0,81 „	0,65 „	1,05 „ „ „ „ „

Fichtenholz, von SCHROEDER zu verschiedenen Jahreszeiten analysiert, ergab:

	April	August	November	Februar	
in Außenholz	0,72 Proz.	1,42 Proz.	0,36 Proz.	1,62 Proz. Fe_2O_3	in der Reinasche
„ Innenholz	0,51 „	1,10 „	0,70 „	0,10 „ „	in der Reinasche

Bestimmte Schlüsse lassen sich aus alledem nicht ableiten. Zu untersuchen bleibt auch noch, ob sich aus Holz eisenhaltige Nukleine darstellen lassen, deren Gegenwart in den lebenden Holzzellen zu vermuten ist. Über Eisengehalt des Holzes sind endlich Angaben von MOLISCH [1]) zu vergleichen.

Häufig zu findende, aber nicht regelmäßig vorkommende Bestandteile der Holzasche sind Tonerde und Mangan. Beide machen meist nur bis 0,5—0,9 Proz. der Reinasche aus. Viel Tonerde ist in dem sehr aschenreichen Holze von Robinia Pseudacacia vorhanden, jedoch nicht regelmäßig [RAMANN und WILL [2])]. WEBER [3]) fand im Eichenholz bis über 3 Proz. Mn_3O_4 und 2,29 Proz. Al_2O_3 in der Reinasche; nach DITTMANN [4]) erreicht der Mangangehalt bis 5,2 Proz. In Buchenholz fand DITTMANN 4,85—7,74 Proz. Mn_3O_4, neben 0,1—1,45 Proz. Eisenhydroxyd. Sehr manganreich erwies sich in Analysen von SCHROEDER [5]) Birkenholz mit 10—18,36 Proz. Mn_3O_4, weitaus mehr, als das gleichzeitig vorhandene Eisen. Aber auch bei solchen Hölzern kommt in anderen Fällen sehr niedriger Mangangehalt vor. DITTMANN fand das Stammholz der Birke viel eisen- und manganreicher als das Astholz. Vom gesamten Eisengehalt des Baumes entfallen 23,3 Proz., vom gesamten Mangangehalt 38,8 Proz. auf das Stammholz, und etwa ebensoviel auf die Stammrinde. Nach SCHROEDER [6]) ist ferner das Fichtenholz sehr manganreich und lieferte in dem untersuchten Falle 22,47 Proz. der Reinasche an Manganoxyduloxyd; auch hier beherbergt das Stammholz den größten Teil der Manganmenge. In Abies pectinata-Stammholz fand SCHROEDER jedoch die höchsten Werte für Mn_3O_4: bis über 40 Proz. der Reinasche.

GUÉRIN [7]) gibt an, daß man durch Extraktion von Holzmehl mit verdünnter Alkalilauge und durch schwaches Ansäuern des erhaltenen Extraktes eine manganreiche Fällung eines nukleinartigen Stoffes erhält, und glaubt, daß im Holze manganhaltige Nukleinsäuren anwesend sein dürften. Weitere Untersuchungen hierüber liegen aber noch nicht vor. FORCHHAMMER [8]) fand im Eichenholze Kobalt und Nickel, und ferner in einigen Holzarten Zinn. Einen sehr auffallenden Befund verzeichnet FRANKFORTER [9]): das Vorkommen von Körnchen fast reinen metallischen Kupfers in den 5—6 letzten Jahresringen des Stammes einer amerikanischen Eichenart!

Phosphorsäure ist im Holze stets in geringerer oder größerer Menge zugegen. Die quantitativen Werte fallen sehr verschieden hoch aus. Häufig ist nur 3—4 Proz. der Reinasche an P_2O_5 zugegen, in vielen Fällen zwischen 5 und 10 Proz. Eine Reihe von Befunden weist aber viel höhere Zahlen für den Phosphorsäuregehalt der Holzasche auf. Teils beruhen diese Schwankungen unstreitig auf reichlicher Gegenwart von Reserveproteiden und von löslichen organischen und anorganischen Phosphorverbindungen, teils werden sie aber auf ganz anderem Wege zustande gebracht. So konnte THOMS [10]) für das Teakholz (Tectona grandis) zeigen, daß die Zellen des Holzkörpers allenthalben Konkre-

1) H. MOLISCH, Die Pflanze u. d. Eisen (1892), p. 48. — 2) E. RAMANN u. H. WILL, Zeitschr. Forst- u. Jagdwesen, 1883, p. 91, 244. — 3) R. WEBER, Forstl. Blätter, 1876, p. 257. — 4) DITTMANN, zit. bei WOLFF, l. c., Bd. II, p. 72. — 5) J. SCHROEDER, Forstchem. u. pflanzenphysiol. Untersuch., 1. Heft (1878). — 6) SCHROEDER, Tharand. forstl. Jahrb., Bd. XXIV, p. 257 (1874). — 7) G. GUÉRIN, Compt. rend., Tome CXXV, p. 311 (1897). — 8) FORCHHAMMER, Lieb. Ann., Bd. XCV, p. 86 (1855). — 9) G. B. FRANKFORTER, Chem. News, Vol. LXXIX, p. 44 (1899). — 10) G. THOMS, Landw. Versuchstat., Bd. XXIII, p. 413 (1879).

tionen aus phosphorsaurem Kalk führen, so daß der Gehalt der Reinasche dieses Holzes an Phosphorsäure bis 29,61 Proz., an Kalk bis 31,35 Proz. hinaufgeht. THOMS nimmt an, daß diese Ablagerungen aus löslichem Kalkphosphat, welches dem Boden entstammt, gebildet werden, doch ist die Entstehung dieser Phosphatablagerungen bisher kaum genügend sicher erklärt worden. Weitere hohe Phosphorsäurewerte wurden angegeben für die Asche des Holzes der Eiche (bis 22 Proz.), Acer platanoides (20,5 Proz.), Machaerium fertile (20,66 Proz.), Sapium aucuparium (19,47 Proz.), Rubus Idaeus (23,61 Proz.), Populus alba (15,2 Proz.), Rosa canina (16,10 Proz.) und andere Fälle.

Aus Fichtenholz ist nach SCHROEDERs Befunden weitaus der größte Teil der Phosphorsäure mit Wasser nicht extrahierbar. Nicht ausgelaugtes Holz enthielt in der Asche 1,30 Proz., ausgelaugtes Holz 1,09 Proz. Phosphorsäure und die Asche des Extraktrückstandes wies nur 1,41 Proz. Phosphorsäuregehalt auf. In diesem wie in anderen Fällen bleibt noch sicherzustellen, in welchen Formen die Phosphorsäure hauptsächlich zugegen ist.

Das Splintholz zeigt meist ausgesprochenen Reichtum an Phosphorsäure gegenüber dem Kernholze:

	Larix	Betula	Fagus 220 ann.	Quercus 50 ann.	id. 345 ann.	
	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	
Kernholz	3,71	16,59	4,54	5,88	2,57	P_2O_5
Splint	12,03	11,04	13,21	14,28	9,27	„

Ob der Fall von Betula eine Beteiligung von Phosphaten im Verkernungsprozesse betrifft, ist nicht bekannt. Bei Tectona würde wohl noch ein bedeutenderes Überwiegen des Kernholzphosphorsäuregehaltes gegenüber dem Phosphorsäuregehalt des Splintes sich herausstellen. Welche Phosphate und gepaarte Phosphorsäuren im Splinte besonders vorkommen, ist noch nicht näher festgestellt.

Bei der Untersuchung verschiedener Regionen des Holzkörpers eines Baumes ergab sich ausgesprochener Mehrgehalt an Phosphorsäure in den splintreichen oberen Partien des Holzkörpers:

	Stamm	Gipfel	Astholz
Weißtanne	5,05 Proz.	7,22 Proz.	11,10 Proz. P_2O_5
Fichte	2,49 „	4,65 „	1,98 „ „

Pinus silvestris, Wurzelstück: 7,55 Proz.; Stamm in Brusthöhe 5,99 Proz.; Stammmitte 6,17 Proz.; Gipfel 8,34 Proz.; Astholz 11,60 Proz. P_2O_5 in der Reinasche.

Korrespondierend damit wird bei der Gesamtholzanalyse verschieden alter Bäume bei jüngerem Stammholze mehr Phosphorsäure in der Asche gefunden.

Zu verschiedenen Jahreszeiten angestellte Holzanalysen ergaben in der Regel ein Ansteigen des Phosphorsäuregehaltes zur Zeit der lebhaftesten Vegetation und Wachstumstätigkeit. So fand SCHROEDER (l. c.) bei Acer platanoides am 5. April 20,5 Proz. P_2O_5 im Holze, am 18. Mai 14,7 Proz. DITTMANN konstatierte in Buchenstämmen ein deutliches Maximum des Phosphorsäuregehaltes der Holzasche Ende Mai, ein zweites aber im Winter (Januar), welches auf die Speicherung von Reservestoffen zu beziehen wäre. Für Eichenholz ergaben sich die maximalen Werte im Juni und Juli.

	30. I.	31. III.	29. IV.	29. V.	28. VI.	27. VII.	26. VIII.	24. IX.	24. X.	22. XI.	21. XII.
						In Prozenten					
Fagus	16,31	14,43	10,96	16,50	13,81	.	.	13,28	.	13,45	.
Quercus	14,46	17,26	16,75	20,29	21,29	22,07	18,97	17,70	16,13	12,68	16,69

Aesculusholz enthielt am 6. Mai 19,02 Proz., am 1. September 21,73 Phosphorsäure; Juglans am 31. Mai 14,89 Proz., am 27. August 12,21 Proz. Phosphorsäure (STAFFEL). SCHROEDER (l. c.) fand bei Picea excelsa im

	April	August	Nov.	Febr.	
im Außenholz	3,19	4,18	4,73	3,74	Proz. Phosphorsäure in der Asche
„ Innenholz	0,34	0,35	0,41	0,45	„ „ „ „ „

Hier scheint die Speicherung von Phosphorverbindungen im Splint im Herbst ihren Ausdruck zu finden.

Der Schwefelgehalt der Holzasche beträgt (als SO_3 berechnet) in der Regel nicht mehr als 3—4 Proz., aber oft auch weniger als 1 Proz. Über 4,5 Proz. Schwefelgehalt gehört schon zu den selteneren Befunden. Derartige Fälle liegen u. a. vor beim Holze von Prunus Mahaleb (6,94 Proz.); Sapium aucuparium (5,22 Proz.), Acer platanoides (4,62 Proz.), Quercus pedunculata (bis 5 Proz., aber meist weniger), Morus alba (9,82 Proz.) und Pinus Strobus (10,29 Proz.) Über die Bindungsform des im frischen Holze enthaltenen Schwefels ist nichts bekannt. Auslaugen ließ sich in den Versuchen SCHROEDERS mit Fichtenholz nur eine sehr geringe Quantität von Schwefelverbindungen. Das Splintholz scheint in der Regel etwas höheren Schwefelgehalt aufzuweisen als das Kernholz; wahrscheinlich ist daran der Gehalt an lebenden Zellen mit ihren Eiweißsubstanzen beteiligt.

Die Kieselsäure schwankt bei den meisten Holzarten sehr in ihrer Quantität. Ganz fehlt sie wohl nie; die häufigsten Werte bewegen sich zwischen 1—3 Proz. der Reinasche. Doch gibt es eine Reihe von Holzgewächsen, deren Stammholz eine sehr kieselsäurereiche Asche liefert: Cedrela brasiliensis 45,87 Proz., Gourliaea decorticans 13,95 Proz., Celtis Tala 15,87 Proz., Acacia cavenia 15,90 Proz., Olea europaea 14,23 Proz., Rubus Idaeus 7,23 Proz., Kernholz der Eiche bis 11,54 Proz. (meist aber weniger), Fagus silvatica bis 10,04 Proz., Larix decidua 11 Proz., Picea excelsa bis 36,18 Proz. (stets SiO_2 reich!). Lärche und Fichte zeigen nicht nur im Holze den Charakter kieselsäurereicher Pflanzen. Abies pectinata ist stets ärmer an SiO_2 und reicher an Kalk [COUNCLER[1])]. Im Holze von Pinus maritima fanden FLICHE und GRANDEAU[2]) 9,18 Proz. der Asche an Kieselsäure, bei Pinus austriaca 7,14 Proz. SiO_2.

Das Splintholz pflegt bei etwas kieselsäurereicheren Bäumen in der Regel viel ärmer an Kieselsäure zu sein als das Kernholz. So bei Lärche im Kernholz 10,96 Proz., im Splint 4,92 Proz. der Asche an SiO_2; bei Quercus 50-jähriger Stamm: Kernholz 11,54 Proz., Splint 1,99 Proz. SiO_2; 345-jähriger Stamm: Kern, 5,01 Proz., Splint 4,34 Proz. SiO_2 in der Holzasche. Ältere Stämme liefern eine kieselsäurereichere Holzasche als jüngere. Konform nimmt in den oberen Regionen des Holzkörpers der Kieselsäuregehalt gegenüber den unteren Stammpartien ab. So bekundet die Kieselsäure ihren Charakter als Membranbaustoff auch im Holze und kann, wie bei den Coniferen, hierin manchmal ein vikariierendes Verhältnis zum Kalk zeigen. Bei Verkernungsprozessen im Holze ist Kieselsäure ebenfalls beteiligt. Sehr kieselsäurereich sind auch die Chrysobalaneen in ihrem Holzkörper, von dem mir jedoch Aschenanalysen nicht vorliegen.

---

1) G. COUNCLER, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. I, p. 161. — 2) F. FLICHE u. L. GRANDEAU, Ann. chim. phys., 1873, p. 383.

An dieser Stelle sei auch der eigentümlichen, nach älteren und neueren Analysen[1]) aus fast reiner Kieselsäure bestehenden Füllmassen der Internodienhohlräume indischer und chinesischer Bambusen gedacht: Tabaschir, „saccharum" der Alten, über dessen Eigenschaften COHN[2]) zuletzt ausführlich berichtet hat. Nach COHN soll diese Kieselsäure aus der zur Zeit des Wachstums in den Internodialhohlräumen vorhandenen Flüssigkeit abgeschieden werden; doch ist der Bildungsprozeß wohl noch näher in der Heimat der tabaschirliefernden Bambusen zu verfolgen. KÜSTER[3]) hat ausgeführt, daß die Tabaschirablagerung einen besonders extremen Fall von Massenproduktion von SiO_2 darstellt, welcher in seinen wesentlichen Grundzügen jedoch mit der Bildung der Kieselfüllungen im Holze von Moquilea (Chrysobalaneae) oder den Kieselkörpern der Zellen in den Geweben von Podostemonaceen übereinstimmt.

Chlor ist meist nur in sehr geringen Mengen, oft unbestimmbar kleinen Quantitäten im Holze vorhanden und macht in der Regel unter 1 Proz. höchstens 2—3 Proz. der Holzasche aus. Einzelne Fälle von bemerkenswert hohem Chlorgehalt des Holzes ergaben sich u. a. bei Prunus Mahaleb (11,25 Proz.), Tecoma radicans (5,04 Proz.), Aesculus Hippocastanum (bis 6,05 Proz.), Morus alba (4,67 Proz.). Dies scheint mit höherem Natrongehalt nicht verbunden zu sein. Die in Salzsteppen vorkommenden Holzgewächse dürften wohl hohen NaCl-Gehalt in der Asche des Holzkörpers besitzen; Analysen liegen aber bisher nicht vor.

Die Vorgänge bei der Translokation der Aschenstoffe im Holzkörper, wie sie bei der Lösung der Reservevorräte zu Beginn der Vegetationsperiode, und bei der Speicherung der Reservesubstanzen am Ende der Vegetationsperiode im Holzkörper erfolgen, sind noch wenig untersucht. Beachtenswert sind diesbezüglich die Erfahrungen, welche HORNBERGER[4]) bei der Analyse des Blutungssaftes von Betula alba und Carpinus betulus sammelte. Während der Blutungsperiode stieg der Gehalt des Blutungssaftes an Mineralstoffen an. Aus höher gelegenen Bohrlöchern wurde ein an Aschenstoffen reicherer Saft gewonnen, als aus den tiefer gelegenen Bohrlöchern. Auch war der tagsüber ausfließende Saft reicher an Mineralstoffen als der während der Nacht gesammelte Saft. Der Gehalt an Kali, an Kalk und Magnesia nahm im Blutungssaft während der Periode zu. Der Saft aus den höher oben angelegten Bohrlöchern war reicher an Kali und auch reicher an Phosphorsäure. Diese Mineralstoffe stammen wohl aus gelösten Reservestoffvorräten im Holzkörper des Stammes, und sind nicht als Stoffe, die direkt dem Bodensubstrate entnommen wurden, anzusehen.

ANDRÉ[5]) bestimmte wieder die in den Zweigen der Roßkastanie enthaltenen Aschenstoffe während des Ganges der Vegetationsperiode, wobei sich folgende Zahlenwerte ergaben:

1) JOHN, Schweigg. Journ., Bd. II, p. 260 (1811); BREWSTER, ibid., Bd. XXIX, p. 411 (1820); Bd. LII, p. 412 (1828); BREWSTER u. TURNER, Pogg. Ann., Bd. XIII, p. 522 (1828); TURNER, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXVII, p. 315 (1828); THOMSON, Journ. prakt. Chem., Bd. VIII, p. 21 (1836); POLECK, Bot. Centr., Bd. XXX, p. 320 (1887). — 2) F. COHN, Beitr. Biol., Bd. IV, Heft 3, p. 365 (1887); TH. DYER, Nature, 1887, p. 396; ferner ROWNEY, ITO, Just bot. Jahresber., 1887, Bd. II, p. 509. — 3) E. KÜSTER, Ber. bot. Ges., Bd. XV, p. 136 (1897); G. BARGAGLI-PIETRUCCI, Malpighia, Vol. XVII, p. 23 (1903). — 4) R. HORNBERGER, Biederm. Centr. Agrik.-Chem., 1887, p. 821. — 5) G. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 1514 (1903).

	29. Juli		11. September		14. Oktober		16. Nov.
	Zweige	Blätter	Zweige	Blätter	Zweige	Blätter	Zweige
Trockengewicht v. 100 Zweigen u. der Blättern	207,50	1202,30	330,80	1271,10	303,00	1410,50	329,80
Gesamtasche	10,648	85,964	14,158	97,493	14,544	115,661	14,214
SiO_2	0,095	14,187	0,165	18,812	0,084	18,195	0,056
P_2O_5	1,369	6,492	1,786	6,228	1,848	7,332	2,044
CaO	4,274	27,292	6,549	39,785	5,938	51,201	5,804
K_2O	1,763	18,876	2,249	14,236	2,575	13,400	2,671

Zu Beginn des Versuches hatten die Zweige ihr Längenwachstum bereits abgeschlossen. Blüten waren auf ihnen nicht entwickelt worden. Die Speicherungsvorgänge spiegeln sich insbesondere in der Zunahme an Phosphorsäure wieder und auch in der Steigerung des Kaligehaltes.

Sechzigstes Kapitel: Die Aschenstoffe in der Rinde der Holzgewächse.

Schon VAUQUELIN[1]) wies 1812 alle wesentlichen Aschenbestandteile in der Rinde von Aesculus Hippocastanum nach, und seither waren viele analytische Studien den in den Baumrinden enthaltenen Mineralstoffen gewidmet, von denen jedoch die Mehrzahl nicht von wissenschaftlich-physiologischen Gesichtspunkten aus angestellt war. Auch hier bieten die in nicht unbedeutender Zahl vorhandenen forstbotanischen Arbeiten derzeit für unsere Zwecke das schätzbarste Material, an das sich allerdings noch viele rein physiologisch-chemische Studien anzureihen haben werden, ehe die Hauptgrundzüge des Mineralstoffwechsels der Baumrinden als festgestellt gelten können.

Während der Umbildung der äußeren Decke der Zweige aus einem chlorophyllführenden Parenchym oder Kollenchym zu einer immer dicker werdenden Korkschicht verändert sich auch der Gehalt an Aschenstoffen in der Rinde in entsprechender Weise. Der Gesamtgehalt an Mineralsubstanzen in Korkrinden und Borken stellt sich in der Regel erheblich tiefer als der Mineralstoffgehalt in der grünen primären Rinde, welcher den in assimilatorisch tätigen Organen vorhandenen Verhältnissen entspricht. Doch sind die Differenzen bei den verschiedenen Holzgewächsen nicht gleich groß. Die jungen Weidenrinden enthalten nach COUNCLER[2]) bei Salix viminalis 15,296 Proz., purpurea 15,172 Proz., purpurea-viminalis 13,038 Proz., alba 13,88 Proz., amygdalina 13,624 Proz., caspica 11,585 Proz. Gesamtasche in der Trockensubstanz. In alten Rinden von Holzgewächsen ist der Aschengehalt meist auf 2—5 Proz. herabgesunken. Die Verminderung des relativen Aschengehaltes setzt sich häufig noch in mehrjährigen und vieljährigen Rinden fort. Nach den bei WOLFF gegebenen Zusammenstellungen enthielten in einem untersuchten Falle jüngere Rinden von Salix alba 4,85 Proz., ältere Rinden 4,09 Proz. Aschenstoffe. Bei Fichtenrinde von einem 135-jährigen Baum 2,02 Proz., 172-jähr. 1,57 Proz., 220-jähr. 0,94 Proz. Aschenstoffe. Die Rinde von 15-jähr. Eichen 2,74 Proz., von 25-jähr. Eichen 3,77 Proz., von 50-jähr.

1) VAUQUELIN, Ann. de chim., Tome LXXXIII, p. 42 (1812). — 2) COUNCLER, Zeitschr. Forst- u. Jagdwesen, Bd. XVIII, p. 143 (1886).

8,24 Proz., von 345-jähr. 2,86 Proz. Eine direkte Zunahme des Aschengehaltes mit dem Alter der Rinde ergab sich bei Fagus: 10-jähr. 2,15 Proz., 20-jähr. 3,13 Proz., 40-jähr. 3,08 Proz., 50-jähr. 3,47 Proz., 220-jähr. 4,76 Proz. Aschengehalt. Hier spielen offenbar gegenläufige Vorgänge, wie Einlagerung von Kalk etc., eine Rolle, doch ist dies nicht näher verfolgt worden. Von unseren Coniferenarten besitzt nach COUNCLER die Weißtanne die aschenärmste Rinde, reicher an Mineralbestandteilen ist die Lärchenrinde, noch reicher die Fichtenrinde. In selteneren Fällen erreicht der Aschengehalt der Rinde 8—9 Proz. der Trockensubstanz: Punica granatum, Prunus avium (9,76 Proz.), Ulmus campestris (9,26 Proz.). Zu den aschenärmsten Rinden dürfte jene der Birke zählen, wo die Stammrinde nur 0,38—0,70 Proz., die Stammborke 0,73 Proz. Reinasche enthält (WOLFF l. c.).

Die Rinde der oberen Baumregionen wurde in einer Reihe von Fällen aschenstoffreicher gefunden als die Stammrinde im unteren und mittleren Teil. Doch scheint dies nicht ausnahmslos zu gelten, da wahrscheinlich Vorgänge wie Einlagerung bestimmter Mineralstoffe und andere nicht näher bekannte Prozesse dem geringeren Mineralstoffgehalte in den äußeren Schichten der Borke entgegenstehen.

Den bei WOLFF gesammelten Angaben seien nachstehende Daten entnommen. Quercus: 345-jähr. Baum: Stammrindenborke 2,86 Proz.; Astrinde 4,05 Proz. Betula: Zweigrinde 3,44 Proz.; weiße Stammrinde 0,38 Proz.; Stammborke 0,73. Picea excelsa: Stammrinde 1,376 Proz.; Gipfel 1,842 Proz.; Astrinde 2,815 Proz.; Borkenschuppen 1,45 Proz.; innere Schichten 1,98 Proz. Doch fand ZEUMER[1]), daß bei der Fichte der Aschengehalt der Rinde mit der Höhe des Baumes abnimmt. Für Abies pectinata wird angegeben: Stammrinde 1,805 Proz.; Gipfel 1,995 Proz.; Astrinde 2,742 Proz. Aschengehalt.

Nach einigen Angaben scheint der Aschenstoffgehalt jüngerer Rinden auch mit der Jahreszeit Schwankungen zu erleiden. Solche können schon (prozentisch gerechnet) durch höheren oder niederen Gehalt an organischen Reservestoffen zustande kommen, abgesehen davon, daß Ansammlung bestimmter Mineralstoffe zu bestimmten Vegetationsstadien eine Rolle spielt. Näher analysiert sind diese Angaben noch nicht. Acer platanoides enthielt in der Rinde am 5. April 5,178 Proz., am 18. Mai 5,713 Proz. Aschenstoffe. Junge Rinde von Aesculus am 6. Mai 8,68 Proz., am 1. September 6,57 Proz. Asche; Rinde von Juglans regia am 31. Mai 8,75 Proz., am 27. August 6,40 Proz. Mineralstoffe (Citate nach WOLFF).

Nach den vorhandenen Bestimmungen ist etwa $^3/_4$ der gesamten in der Rinde vorkommenden Aschenstoffe in Wasser unlöslich und nur 25 Proz. bestehen aus wasserlöslichen Verbindungen. HEHNER[2]) fand in fünf Bestimmungen bei Zimtrinde:

löslich	25,04;	28,98;	25,22;	26,36;	17,67	Proz. der Asche
unlöslich	74,96;	71,02;	74,78;	73,64;	72,33	„ „ „

FREY[3]) in der Rinde von Canella alba 88,4 Proz. unlösliche und 13,1 Proz. wasserlösliche Aschenstoffe. HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN[4]) in der Rinde von Sarcocephalus esculentus 16,33 Proz. wasserlösliche und

1) ZEUMER, Tharand. forstl. Jahrb., Bd. XXXVI, p. 141 (1886). — 2) O. HEHNER, Pharm. journ. Tr. (3), Vol. X, p. 545 (1880). — 3) FREY, Just bot. Jahresber., 1885, Bd. I, p. 76. — 4) HECKEL u. SCHLAGDENHAUFFEN, Ann. chim. phys. (6), Tome VI, p. 313 (1885).

83,58 Proz. unlösliche Asche. Übrigens sind von solchen Bestimmungen noch nicht viele vorhanden.

Kali ist in jungen Rinden manchmal in sehr bedeutender Menge enthalten und bildet z. B. in junger Aesculusrinde einen Hauptbestandteil der Reinasche, bis 61 Proz. derselben. Für Weidenrinden fand COUNCLER 34,32 Proz. (purpurea), 32,04 Proz. (viminalis), 29,46 Proz. (rubra), 33,77 Proz. (amygdalina) der Reinasche an Kali. Für mittelalte Rinden kann aber schon 20 Proz. der Asche als hoher Kaligehalt gelten und alte Stammrinden gehören zu den entschieden kaliarmen Organen. Nach COUNCLER enthält die Stammrinde von Abies pectinata immer über 20 Proz. K_2O in der Asche, bei der Fichte ist derartiger Kalireichtum selten, Lärchenrinde wies stets weniger Kaligehalt auf. Kalireich sind die meisten jungen Chinarinden des Handels (gegen 30 Proz. K_2O), Ölbaumrinde (15 Proz.), Sapium aucuparium [17,6 Proz.), Linde (16,5 Proz.), Daphne Mezereum (20 Proz.). Die Rinden der meisten einheimischen Baumarten haben 3—5 Proz., selten 7 – 8 Proz. der Asche an Kali. Die relativ sehr aschenarme Birkenrinde enthält nicht wenig Kali: Stammrinde 8,43—10,46 Proz., Zweigrinde 13,91 Proz. K_2O. In junger Juglansrinde wurde bis 45,75 Proz. Kali gefunden. Hingegen sinkt der Kaligehalt der Asche von Borkenschuppen der Fichte bis 3,33 Proz. und 1,06 Proz., bei Ulmus campestris bis 2,22 Proz., bei Eichenborke bis 0,99 Proz., Corylus Avellana 1,66 Proz., Carpinus betulus 2,23 Proz. Stark verkorkte Rinden, wie diejenige von Ulmus werden frühzeitig kaliarm.

Wie der Kaligehalt der Rinden mit zunehmendem Alter des Baumes sich verhält, ist aus nachstehenden Daten zu ersehen. Fichtenrinde: 135-jährige, 1,06 Proz.; 172-jährige, 2,67 Proz.; 220-jährige, 2,14 Proz.; Fagus silvatica: 10-jährige, 17,99 Proz.; 20-jährige, 12,21 Proz.; 40-jährige, 6,78 Proz.; 50-jährige, 5,0 Proz.; 220-jährige, 10,86 Proz. K_2O. Quercus: 15-jährig, 9,76 Proz.; 25-jährig, 8,3 Proz.; 50-jährig, 2,78 Proz.; 345-jährig, 4,04 Proz.; Astrinde 16-jährig, 3,02 Proz.; 40-jährig, 0,99 Proz.; 345-jährig, 8,12 Proz. K_2O in der Asche. Das Herabgehen des Kaligehaltes mit dem Älterwerden der Rinde ist somit nicht in allen diesen Fällen deutlich ausgeprägt. Im allgemeinen sind die inneren jüngeren Schichten der Rinde kalireicher als die äußeren Rindenlagen. Es ist nicht bekannt, worauf diese prozentige Verringerung des Kaligehaltes zurückzuführen ist, und vor allem wäre sicherzustellen, ob es sich um eine absolute Verminderung des Kali handelt oder um ein relatives Zurücktreten. Die Rinde der oberen Stammpartien und der Äste pflegt kalireicher zu sein, als die untere Stammrinde. Für Picea excelsa ergaben sich für den Kaligehalt der Asche folgende Werte: Stammrinde 8,48 Proz., Gipfel 20,82 Proz., Astrinde 12,12 Proz. Für Abies pectinata: Stamm 20,46 Proz., Gipfel 20,16 Proz., Astrinde 20,51 Proz.; hier ergab sich also kein Unterschied im Kaligehalt.

In einer Reihe von Fällen erwies sich der relative Kaligehalt der Rindenasche zur Zeit der lebhaftesten Vegetationstätigkeit im Frühling am größten. Rinde von Acer platanoides: 5. April 12,05 Proz., 18. Mai 8,96 Proz. Aesculus: 6. Mai 61,0 Proz., 1. September 24,19 Proz. K_2O. Juglans: 31. Mai 45,75 Proz., 27. August 11,63 Proz. K_2O. Dies gilt wohl nur für die an Reservestoffen reichen jungen Rinden.

Der Natrongehalt der Baumrinden ist meist nur gering und beträgt 0,5 bis 2 Proz. der Asche; doch sind holzige Halophyten noch nicht untersucht. Beispiele höheren Natrongehaltes bieten folgende

Rinden: Ulmus 10,09 Proz.; Prunus Avium 15,74 Proz.; Atherosperma moschatum 13,91 Proz.; Calisaya-Chinarinde 8,6 Proz.; Cedrela febrifuga 5,53 Proz.; nach HECKEL und SCHLAGDENHAUFFEN auch Sarcocephalus esculentus (9,75 Proz. wasserlösliches Natron).

Kalk ist der Hauptbestandteil der Asche älterer Baumrinden. Die Asche alter Eichenborken besteht zu 95 Proz. aus Kalk, und 70 bis 80 Proz. Kalkgehalt dürfte nach den vorhandenen Analysen bei älteren Baumrinden die Regel darstellen. In den jungen, noch mit Assimilationsparenchym versehenen Zweigrinden ist der Kalkgehalt der Asche zwar viel geringer, immerhin aber noch ansehnlich groß (40 Proz.). Die vorhandenen Kalkverbindungen sind nur zum geringsten Teile wasserlöslich. In der Asche pflegt sich der Kalk fast ausschließlich als Carbonat vorzufinden, nur zu einem sehr kleinen Anteile als Phosphat. Abgesehen von dem mitunter sehr reichlichen Vorkommen von Kalksalzen in Form von Kristalldrusen und Einzelkristallen im Innern von Rindenzellen spielt der Kalk als Substanz, welche beim Aufbau der Zellmembranen zur Verwendung gelangt, in den Rinden eine hervorragende Rolle. Mit Kieselsäure besteht hinsichtlich der letztgenannten Funktion nur selten ein vikariierendes Verhältnis, z. B. bei Picea excelsa, doch jedenfalls ausgeprägter als im Holzkörper.

Auch aschenarme Rinden, wie jene von Betula, enthalten einen hohen Prozentsatz an Kalk in der Asche. Bei der Analyse von Rinden in verschiedenen Altersstadien ergab sich meist ein deutliches Ansteigen des prozentischen Gehaltes an Kalk in der Rindenasche mit dem Alter. So enthielt in den bei WOLFF zusammengestellten Untersuchungen die Rinde von Fagus im Alter von 10 Jahren 40,64 Proz. Kalk, im Alter von 20 Jahren 70,35 Proz. CaO, worauf aber bis 220 Jahren keine weitere relative Kalkvermehrung der Rinde beobachtet wurde. 15-jährige Eichenrinde enthielt in der Asche 78,16 Proz. Kalk, 50-jährige Rinde 93,46 Proz. Bei Fichtenrinde war jedoch ein analoger Befund nicht zu verzeichnen. Aus verschiedenen Regionen des Baumes entnommene Fichtenrinde wies kleine Differenzen im Kalkgehalte auf und die Gipfel- und Astrinde erwies sich weniger kalkhaltig als die Stammrinde; die Borkenschuppen waren etwas kalkärmer als die inneren Rindenschichten. Bei der Weißtanne war wieder der Kalkgehalt der Ast- und Gipfelrinde etwas geringer als jener der Stammrinde. Ein abschließendes Urteil läßt sich jedoch diesen Untersuchungen noch kaum entnehmen.

Sehr ausgeprägte Schwankungen im prozentischen Kalkgehalte der Rinde, welche aus der Bewegung der Reservestoffe und den Altersveränderungen wohl leicht verständlich sind, zeigten sich bei einigen jungen Zweigrinden mit der Vegetationsperiode. So enthielt Rinde von Aesculuszweigen am 6. Mai 9,24 Proz., am 1. September aber 61,34 Proz. der Asche an Kalk. Juglans am 31. Mai 18,37 Proz., am 27. August 70,08 Proz. CaO. Acer platanoides am 5. April 70,19 Proz., am 18. Mai 76,26 Proz. Kalk in der Rindenasche.

Die Magnesia tritt unter den Mineralstoffen von Baumrinden sehr zurück, und macht bei älteren Rinden in der Regel nicht mehr als 2—5 Proz. der Asche aus, kann selbst unter 1 Proz. sinken. Auffallend magnesiareich wird die Asche der Birkenrinde angegeben (bis 14 Proz.). Jüngere Rinden haben annähernd denselben Magnesiagehalt wie Laubblätter, und der prozentische MgO-Gehalt nimmt mit dem Älterwerden ab. So enthält junge Rinde von Daphne Mezereum 12,39 Proz. Magnesia; jüngere Weidenrinde (S. alba) 4,2 Proz. MgO, ältere

Weidenrinde 3,80 Proz. Doch tritt in den bei WOLFF zusammengestellten Analysen verschieden alter Baumrinden keine deutliche gesetzmäßige Beziehung zwischen Alter und Magnesiagehalt zutage. Auch die verschiedenen Regionen der Bäume entnommenen Rindenproben lieferten hinsichtlich ihres Magnesiagehaltes kein Ergebnis, welches etwa auf eine Zunahme des Magnesiagehaltes in der Rinde nach den jüngeren Ästen zu gedeutet werden könnte.

Der Eisengehalt der Rinden beträgt meist 0,5 bis 3 Proz. Fe_2O_3 in der Reinasche, doch häuft sich wie in anderen alternden Organen das Eisen öfters in größeren Mengen an, und 4—5 Proz. Eisengehalt gehört keineswegs zu den seltenen Befunden. Höher steigt die Eisenquantität wohl aber nur vereinzelt. So wird verzeichnet von der Rinde von Abies pectinata bis 9,4 Proz., Acacia Cebil 12,55 Proz., Picea excelsa bis 7,8 Proz., Acer platanoides 7,18 Proz., Betula 5,25 Proz. der Asche an Fe_2O_3. Ältere Rindenteile sind häufig, doch nicht immer, die Fe-reicheren Partien. Aus den vorhandenen analytischen Befunden seien die nachstehenden namhaft gemacht.

	Proz.	
Betula, Zweigrinde	1,09	Fe_2O_3
„ weiße Stammrinde	5,25	„
„ Stammborke	0,24	„
Abies pectinata, Stamm	6,73	„
„ „ Gipfelrinde	9,18	„
„ „ Astrinde	9,40	„
Quercus, 15-jähr. Stamm	3,40	„
„ 50-jähr. „	0,34	„
Acacia Cebil, äußere Rindenschichten	12,55	„
Acacia Cebil, innere Rindenschichten	6,13	„
Salix alba, jüngere Rinde	0,91	„
„ „ ältere „	3,67	„

	Proz.	
Picea excelsa, Stammrinde	4,32	Fe_2O_3
„ „ Gipfelrinde	6,33	„
„ „ Astrinde	4,68	„
„ „ Borkenschuppen	1,59	„
„ „ Innere Schichten	1,77	„
Rinde eines 220-jähr. Stammes	7,8	„
„ „ 172-jähr. Stammes	2,67	„
„ „ 135-jähr. Stammes	0,49	„

Mangan ist in der Rinde der Bäume ebenso verbreitet, wie im Holzkörper. Meist ist die vorhandene Quantität nur sehr gering und beträgt weniger als 1 Proz. Cinnamomumrinden enthalten nach HEHNERS Ermittlungen 0,13—0,97 Proz. Mn_3O_4. In Fagusrinden wurde aber bis 5,97 Proz. Mangan, ebensoviel in Chinarinden konstatiert, in der Rinde von Carpinus betulus wurde 8,48 Proz. Mangan gefunden [F. SCHULZE[1])], und nach SCHROEDERS Analysen kann Birkenrinde (Stamm) 18,36 Proz., Fichtenstammrinde etwa 13 Proz. und Abies pectinata in der Stammrinde sogar 41,23 Proz. der Asche an Mangan enthalten. Die Stammrinde ist das manganreichste Organ der Bäume und übertrifft noch den Holzkörper an Mangangehalt. In Rinde und Holz zusammen ist $^3/_4$ der Gesamtmanganmenge der Pflanzen gespeichert. Auch der Kupfergehalt scheint in der Rinde von Holzpflanzen, welche auf kupferhaltigem Substrat leben, nach den Bestimmungen von LEHMANN[2]) stets größer zu sein, als der Kupfergehalt im Holzkörper. Der Kupfergehalt der Laubblätter ist dem der Rinden zunächststehend.

Phosphorsäure macht in Baumrinden mittleren Alters meist 1,5 bis 4 Proz. der Asche aus, und vermindert sich, wie der Gehalt an

1) FR. SCHULZE in Schüblers Agrik.-Chem., Bd. II, p. 80 (1853). Qualitative Angaben über Mangan in Holz und Rinde ferner bei J. GÖSSL, Beihefte bot. Centr., Bd. XVIII (1), p. 124 (1904). — 2) LEHMANN, Arch. Hyg., Bd. XXVII, p. 1 (1896).

Kali, mit zunehmendem Alter. Junge Rinden enthalten 8—10 Proz. Phosphorsäure in der Asche, so wie Laubblätter, ja bis 20 Proz. Für Weidenrinden (zum Korbflechten dienende Zweige) gibt COUNCLER folgende Zahlen: S. purpurea 10,30 Proz.; viminalis 10,11; rubra 11,6 Proz.; amygdalina 13,81 Proz. der Reinasche an Phosphorsäure. Hoher Gehalt an Phosphorsäure (12,77 Proz.) wird von der weißen Stammrinde der Birke verzeichnet; in welcher Form sie hier vorgebildet ist, ist noch näher festzustellen; vielleicht ist Ca- und Mg-phosphat reichlich zugegen. Chinarinden enthalten bis 18 Proz. Phosphorsäure.

Gegen die oberen Regionen des Stammes und der Äste pflegt der Phosphorsäuregehalt der Rinde stark zuzunehmen; so wurde gefunden für:

	Stammrinde	Gipfel	Astrinde	Borken-schuppen	Innere Schichten
Fichte	4,32	6,33	4,68	1,59	1,77 % P_2O_5
Weißtanne	6,73	9,18	9,40	.	. % „

Auch bei der Untersuchung der Rinde verschieden alter Bäume trat eine Abnahme des relativen Phosphorsäuregehaltes mit zunehmendem Alter zutage:

Fichte	135-jähr.	10,37 % P_2O_5	Fagus	10-jähr.	7,96 % P_2O_5
„	172- „	8,54 % „	„	20- „	5,44 % „
„	220- „	6,43 % „	„	40- „	1,18 % „

Quercus	15-jähr.	3,4 % P_2O_5
„	25- „	2,75 % „
„	50- „	0,34 % „

Im Frühling erwies sich die Rinde junger Zweige viel reicher an Phosphorsäure in Ascheprozenten als in den folgenden Vegetationsstadien:

Acer platanoides:	5. April	7,18 % P_2O_5	Aesculus:	6. Mai	19,54 % P_2O_5
„ „ :	18. Mai	3,50 % „	„ :	1. Sept.	6,95 % „

Juglans:	31. Mai	19,64 % P_2O_5
„ :	27. Aug.	5,85 % „

Inwiefern es sich um absoluten Rückgang und um relative Verarmung infolge des wachsenden Kalkgehaltes handelt im Laufe des Wachtums, ist wohl noch festzustellen. Auch ist über die Bindungsformen der Phosphorsäure in der Rinde von Holzpflanzen eine eingehende Untersuchung noch nicht vorhanden.

Tonerde ist in geringer Menge: 0,5—1 oder 2 Proz. der Reinasche, ein häufiger Bestandteil der Baumrinden. Größere Mengen (bis 12,2 Proz.) fand WITTSTEIN[1]) in Fichtenrinde. Ein regelmäßiger Bestandteil ist Tonerde auch hier nicht.

Schwefel macht, als Schwefelsäure berechnet, nur einen sehr geringen Bruchteil im Stoffgemenge der Rindeasche aus. Sehr oft findet man unter 1 Proz., ja unter 0,5 Proz. Höhere Werte werden angegeben von Quercus (3 Proz.), Carpinus Betulus (2,35 Proz.), Populus tremula (2,33 Proz.), China rubra-Rinde (3,85 Proz.), Calisayarinde (5,35 Proz.), Salix alba (2,72 Proz.), Betula alba (2,75 Proz.), Pinus montana (4,63 Proz.), Borke der Fichte (6,07 Proz.), Olea (4,79 Proz.), Sapium aucuparium (5,05 Proz.), von Alstonia constricta selbst 12,2 Proz. Die Form und Bindung des Schwefels in Rinden ist noch ganz unbekannt, und wir wissen auch nicht, welche Schwefelverbindungen vorherrschen.

1) WITTSTEIN, Hennebergs Journ. f. Landwirtsch., 1855.

In jüngeren Rindenteilen pflegt, wahrscheinlich wegen des Eiweißgehaltes zahlreicher Zellen, mehr Schwefel gefunden zu werden als in älteren Rindenpartien. So ergab sich für:

Fagusrinde	10-jähr.	1,06 Proz. S		Quercusrinde	15-jähr.	1,35 Proz. S
„	20- „	0,54 „ „		„	25- „	0,68 „ „
„	40- „	0,08 „ „		„	50- „	0,14 „ „
„	220- „	0,06 „ „				

Die Kieselsäure bildet sehr häufig nur 1—2 Proz. der Reinasche von Baumrinden und steigt andererseits in den Rinden der Chrysobalaneen, z. B. in der zuletzt von COHN[1]) beschriebenen Cautorinde von einer Moquileaart aus Trinidad, so weit, daß 96 Proz. der Asche aus Kieselsäure bestehen und man fast von einer Verkieselung an der lebenden Pflanze sprechen darf. Es sind in solchen Fällen die Zellmembranen von einer intensiven Einlagerung von Kieselsäure betroffen. Über die Verhältnisse der Chrysobalaneen mit ihren Kieselsäureablagerungen hat sodann KÜSTER[2]) ausführlich berichtet.

Weitere Beispiele von höherem Kieselsäuregehalt in Rinden sind (nach den bei WOLFF zusammengestellten Daten):

	Proz.			Proz.	
Acacia Cebil, äußere Schichten	24,06	SiO_2	Betula, Stammrinde	14,43	SiO_2
Sapium aucuparium	23,39	„	Picea excelsa	39,20	„
Alstonia constricta	20,39	„	„ „ Borkeschuppen	31,74	„
Prunus avium	21,30	„	Pinus montana	17,36	„
Fagus, Stammrinde	22,25	„			

In einer Reihe von Fällen ist ein vikariierendes Verhältnis zwischen dem Gehalte an Kieselsäure und Kalk in den Rinden deutlich erkennbar:

	in Prozenten			in Prozenten	
	CaO	SiO_2		CaO	SiO_2
Picea excelsa	27,44	39,20	Ulmus campestris	72,7	8,77
Tilia parvifolia	62,22	—	Cedrela febrifuga	82,65	1,67
Prunus Mahaleb	80,87	1,48	Fagus silvatica	70,35	7,74
„ avium	44,74	21,30	Quercusborke	93,46	0,95
Cinchona Calisaya	57,23	9,35	Betula, Stammrinde	38,33	14,43
Abies pectinata	11,48	14,47			

Die älteren Rindenteile weisen höheren Kieselsäuregehalt auf als die jüngeren:

Fichte: Borkenschuppen	31,74	Proz.	SiO_2
„ innere Rindenschichten	3,36	„	„
Salix alba, jüngere Schichten	0,95	„	„
„ „ ältere „	1,50	„	„
Acacia Cebil, äußere Rindenschichten	24,06	„	„
„ „ innere „	1,40	„	„
Betula, weiße Stammrinde	4,11	„	„
„ Borke	0,73	„	„
„ Zweigrinde	0,50	„	„

Der Chlorgehalt der Rindenasche beträgt meist unter 1 Proz. und übersteigt, soweit die Erfahrungen reichen, selten 3 Proz. Höhere

1) F. COHN, Bot. Centr., Bd. XXXI, p. 288 (1887). — 2) E. KÜSTER, Bot. Centr., Bd. LXIX, p. 46 (1897).

Werte für Chlor ergaben sich bei Calisayarinde (3,29 Proz.), Aesculusrinde (4,54 Proz.), Tecoma (3,9 Proz.) und Petalostigma quadriloculare (2,99 Proz.).

Einundsechzigstes Kapitel: **Der Mineralstoffwechsel der Laubblätter.**

§ 1.

Die Verhältnisse des Gesamtaschengehaltes.

Die in voller Ausübung ihrer Funktionen stehenden, fast oder vollkommen ausgewachsenen Laubblätter müssen als relativ aschenstoffreiche Organe bezeichnet werden und übertreffen die grünen ausgewachsenen Stengelteile krautartiger Gewächse bedeutend an Gehalt an Mineralstoffen, wie folgende Zahlen zeigen:

	Reinasche in d. Trockens. Blätter Proz.	Reinasche in d. Trockens. Stengel Proz.	
Lupinus luteus	6,06	3,86	nach WOLFF, Aschenanalysen.
Brassica rapa	20,84	9,18	nach WOLFF, Aschenanalysen.
Humulus Lupulus	13,60	3,74	nach WOLFF, Aschenanalysen.
Primula farinosa	11,73	5,90	nach WOLFF, Aschenanalysen.
Nicotiana Tabacum	11,87	7,73	nach WOLFF, Aschenanalysen.
Anethum graveolens	15,03	9,86	nach WOLFF, Aschenanalysen.
Gossypium herbaceum	7,86	1,81	nach WOLFF, Aschenanalysen.
Aster Amellus	10,08	3,87	COUNCLER, Landw. Versuchst., Bd. XXVII, p. 375 (1881).
Achyranthes aspera L.	24,33	8,67	WARDEN, Chem. News, Vol. LXIV, p. 161 (1891).
Hedera Helix	12,60	4,92	BLOCK, Arch. Pharm., Bd. CCXXVI, p. 953 (1888).

Im Jugendzustande der Pflanzen besteht dieses Verhältnis noch nicht, sondern es übertrifft vielmehr der Aschenstoffgehalt der jungen Stengel denjenigen der jugendlichen Blätter. So ergab sich z. B. für Trifolium pratense (WOLFF, l. c., Bd. I, p. 61):

II. Untersuchungsperiode	Blätter	7,30 Proz.	Stengel	9,22 Proz.	Reinasche in der Trockens.
III. „	„	8,20 „	„	2,78 „	Reinasche in der Trockens.
IV. „	„	9,09 „	„	2,70 „	Reinasche in der Trockens.

und für Linum usitatissimum (ib., p. 108) nach BRETSCHNEIDER und KÜLLENBERG

	Blätter Trockensubstanz Proz.	Blätter Reinasche Proz.	Blätter Reinasche in 1000 g Frischsubstanz	Stengel Trockensubstanz Proz.	Stengel Reinasche Proz.	Stengel Reinasche in 1000 g Frischsubstanz
Am 6. Juni	13,40	10,36	13,88	10,10	11,08	11,19
„ 13. „	15,78	8,70	13,73	16,12	6,61	10,66
„ 2. Juli	22,29	6,83	15,22	32,65	3,32	10,84
„ 7. „	26,79	5,53	14,82	35,65	3,13	11,16

Die Zusammensetzung der Asche von Laubblättern und assimilierenden Stengeln weist hingegen keine bedeutenden Differenzen auf. Das zitierte Beispiel von Linum zeigt, daß ausgewachsene Stengelteile einen höheren Gehalt an Gesamttrockensubstanz besitzen als ausgewachsene Blätter, während sie in jugendlichem Zustande trockensubstanzärmer waren als die jungen Blätter. Berechnet man das Verhältnis zwischen den Werten der Trockensubstanz in Prozenten der Frischsubstanz und den Werten der Asche in Prozenten der Trockensubstanz, so erhält man in diesem Falle für die einzelnen Vegetationsperioden folgende Zahlen:

6. Juni	Stengel 0,91	Blätter 1,29
13. „	„ 2,44	„ 1,81
2. Juli	„ 9,83	„ 3,26
7. „	„ 11,39	„ 4,84

Daraus ersieht man, daß in den Stengeln die Aschenstoffe schon frühzeitig ein relativ kleineres Quantum der Trockensubstanz ausmachen, während die Aschenstoffe der Blätter frühzeitig einen höheren Anteil an der Konstitution der Trockensubstanz nehmen.

8—12 Proz. der Trockensubstanz an Mineralstoffen scheint nach einer großen Zahl vorhandener Analysen bei den ausgewachsenen Laubblättern das gewöhnliche Ausmaß des Gehaltes an Aschensubstanzen zu sein. Doch wird dasselbe sehr häufig erheblich übertroffen, seltener fallen die Werte für die Reinasche erheblich niedriger aus.

Von höheren Werten seien von den vorhandenen Befunden erwähnt:

Solanum tuberosum	18,19–25,77 Proz.	Beta vulgaris	29,23	Proz. Asche
Myosotis arvensis	17,85 „	Ranunculus repens	18,00	„ „
Scleranthus annuus	17,20 „	Senecio Jacobaea	23,24	„ „
Urtica dioica	17,82 „	Nicotiana tabacum	22,97	„ „
Ricinus communis	20,11 „	Xanthium spinos.	17,97	„ „

Bei Mesembryanthemum crystallinum kann der Gehalt an Aschenstoffen 50 Proz. der Trockensubstanz und mehr betragen [HECKEL, MANGON[1]].

Durch sehr geringen Aschenstoffgehalt zeichnen sich die Nadeln mehrerer Coniferenarten aus: Larix decidua bis 2,48 Proz., Pinus silvestris bis 1,48 Proz., Pinus austriaca bis 1,80 Proz. Reinasche in der Trockensubstanz sinkend. Andere Fälle sind Sarothamnus (Cytisus) scoparius mit 1,81 Proz., Syringa vulgaris mit 3,47 Proz., Quercus mit 3,50 Proz., Eriophorum vaginatum mit 2,71 Proz., Juncus conglomeratus mit 3,37 Proz., Calamus Rotang mit 3,16 Proz. Aschengehalt ihrer Blätter.

Die Größe der Schwankungen im Aschengehalte betrug nach den Zusammenstellungen von WOLFF bei

Solanum tuberosum	12,9— 5,2	Proz.
Beta vulgaris	21,0—11,1	„
„ Zuckerrübe	29,2— 8,3	„
Brassica Rapa	15,4— 7,8	„
Daucus Carota	17,8 – 8,4	„
Cichorium Intybus	12,5— 8,4	„

Sie ist also nicht unbeträchtlich.

---

1) MANGON, Compt. rend., Tome XCVI, p. 80 (1883); HECKEL, ibid., p. 592.

Die Verhältnisse des Aschengehaltes während des Entwicklungsganges und des Heranwachsens der Blätter sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen; teils wurden die Blätter zu verschiedenen Zeiten der Vegetationsperiode den Kulturen oder demselben Individuum entnommen, oder man verglich Blätter verschiedenen Alters, die gleichzeitig von der Pflanze abgenommen wurden. Sehr häufig nimmt während der Ausbildung der Blätter die Gesamtasche in Prozenten der Trockensubstanz ab, was darauf zu beziehen ist, daß die Menge der organischen Substanzen in einem viel rascheren Verhältnisse zunimmt als die Mineralsubstanzen, deren Quantität von einem bestimmten Zeitpunkte an, absolut genommen, fast konstant bleiben kann.

So fanden WOLFF und YELIN[1]) bei Weizenrassen an Reinasche in Prozenten der Trockensubstanz

	Rasse A	Rasse B
am 2. Mai	9,50 Proz.	10,0 Proz.
„ 15. Juni	7,20 „	6,9 „
„ 29. Juli	6,40 „	6,20 „

ferner PIERRE[2]) für Winterweizen in zwei Versuchen:

Pflanzen im Schossen	7,44 Proz.	. Proz. Reinasche
vor der Blüte	6,51 „	7,98 „ „
Anfang der Blüte	5,25 „	5,24 „ „
Ende der Blüte	5,07 „	4,39 „ „
Körner, noch weich	4,76 „	3,57 „ „
Körner, reif	4,68 „	3,38 „ „

Auch für andere Getreidearten wurden analoge Ergebnisse gefunden. Ferner fand GROSS[3]) für Vitis vinifera

am 26. April	3,64 Proz.	
„ 10. Juli	2,03 „	
„ 20. Oktober	2,84 „	Reinasche in der Trockensubstanz.

Hier tritt infolge der Beendigung der assimilatorischen Tätigkeit im Herbst wieder ein Ansteigen des relativen Aschengehaltes hervor. Natürlich ist bei diesen Untersuchungen streng darauf zu sehen, daß der Gehalt an Assimilaten nicht durch die Tageszeit der Entnahme bei den Blättern willkürlich entstandene Verschiedenheiten aufweist. Es kommen dann auch Schwankungen im Aschenstoffgehalte, bei Verminderung der Assimilationstätigkeit, oder bei verstärkter Vermehrung der Aschenstoffzufuhr schließlich Ansteigungen im Mineralstoffgehalte der heranwachsenden Blätter zustande.

So fand NORTON[4]) bei Avena:

am 4. Juni	10,83	Proz. Reinasche in der Trockensubstanz
„ 11. „	10,79	„ „ „ „ „
„ 18. „	9,07	„ „ „ „ „
„ 25. „	10,95	„ „ „ „ „
„ 2. Juli	11,35	„ „ „ „ „
„ 9. „	12,20	„ „ „ „ „
„ 16. „	12,61	„ „ „ „ „

---

1) E. WOLFF u. YELIN, zit. Aschenanalysen, Bd. I, p. 12. — 2) J. PIERRE, Compt. rend., Tome LXVIII, p. 1526 (1868). — 3) GROSS, Dissert. Erlangen, 1884. 4) NORTON, zit. bei WOLFF, Bd. I, p. 26 (1847).

ARENDT[1]) gewann bei Avena folgende Zahlen:

	3 untere Blätter	2 obere Blätter	
am 10. Juni	9,71 Proz.	7,78 Proz.	Reinasche in der Trockensubstanz
„ 30. „	9,49 „	7,04 „	„ „ „ „
„ 10. Juli	10,21 „	6,97 „	„ „ „ „
„ 21. „	10,25 „	9,72 „	„ „ „ „
„ 31. „	10,13 „	10,51 „	„ „ „ „

Solche Schwankungen treten auch hervor in den von DEETZ[2]) für Lolium perenne gefundenen Werten, ferner in den Zahlen von DIETRICH[3]) für Trifolium pratense, während sich in den WOLFFschen Resultaten für Solanum tuberosum (l. c., Bd. I, p. 75) eine andauernde Abnahme herausstellte. Für Turnips fand WUNDER[3]), daß anfangs der absolute Gehalt an Aschenstoffen mit der Trockensubstanz zunimmt, sodann aber während der weiteren Trockensubstanzzunahme, auf das Frischgewicht bezogen, abnimmt:

Blätter	Trockensubst.	Reinasche darin	Reinasche in 100 g Frischsubst.
2 Wochen nach der Saat	8,24 Proz.	16,47 Proz.	1,3571
14 „ „ „ „	14,18 „	12,96 „	1,8377
17 „ „ „ „	14,26 „	12,02 „	1,7140
20 „ „ „ „	15,51 „	10,41 „	1,6145
23 „ „ „ „	13,72 „	10,70 „	1,4680

In den Blättern von Cichorium Intybus konstatierte H. SCHULZ[4]) in der ersten Zeit der Blattentwicklung eine Verminderung des Mineralstoffgehaltes bis zum 70. Tage nach der Aussaat, sodann Ansteigen in den ausgewachsenen Blättern, welches wohl durch die Zunahme von Zellhautgerüstsubstanzen bedingt ist.

Blätter	Trockensubst.	darin Reinasche	Reinasche in 100 g Frischgew.
40 Tage nach der Saat	10,42 Proz.	14,21 Proz.	1,4806
50 „ „ „ „	8,43 „	13,51 „	1,1389
60 „ „ „ „	9,24 „	12,67 „	1,1707
70 „ „ „ „	8,27 „	12,42 „	1,0271
80 „ „ „ „	9,74 „	12,87 „	1,2250
90 „ „ „ „	7,99 „	11,79 „	0,9422
100 „ „ „ „	9,29 „	11,17 „	1,0376
110 „ „ „ „	10,26 „	10,71 „	1,0988
120 „ „ „ „	11,53 „	10,30 „	1,1876
130 „ „ „ „	12,50 „	10,49 „	1,3112

Ein Reicherwerden an Aschenstoffen mit dem Älterwerden der Blätter stellte sich bei Beta vulgaris heraus. MÜLLER und MITTENZWEI[5]) fanden für Runkelrübe:

---

1) R. ARENDT, Landw. Versuchstat., Bd. I, p. 50 (1860). — 2) R. DEETZ, Journ. Landwirtsch., 1873, p. 57. — 3) G. TH. DIETERICH, zit. bei WOLFF, Bd. I, p. 64. Über Klee auch ULBRICHT, Landw. Versuchstat., Bd. III, p. 241; Bd. IV, p. 1 (1862). Vicia sativa: SCHLEIDEN u. E. F. SCHMID, Pogg. Ann., Bd. LXXI, p. 138 (1847). Turnips: WUNDER, Landw. Versuchstat., Bd. III, p. 19; Bd. IV, p. 264 (1861). Ferner die Untersuchungen von BERTHELOT u. ANDRÉ, Ann. chim. phys., Tome IX, p. 1, 145 (1896). — 4) H. SCHULZ, Landw. Versuchstat., Bd. IX, p. 203. — 5) A. MÜLLER u. MITTENZWEI, Journ. prakt. Chem., Bd. LXX, p. 257 (1860).

	Asche in Proz. der Trockensubstanz	Asche in Proz. der Frischsubstanz	Trockensubstanz in Proz. d. Frischsubstanz
Im äußersten Blattkreise	19,35	1,431	7,45
„ zweiten „	16,55	1,348	8,15
„ dritten „	12,22	1,129	9,24
„ vierten (Herz)	11,12	1,187	10,68

Analoge Resultate erhielten für Zuckerrübe BRETSCHNEIDER, KÜLLENBERG und METZDORFF[1]).

Bei den Blättern von Holzpflanzen findet in der Regel auch in Prozenten der Trockensubstanz eine kontinuierliche Vermehrung der Gesamtaschenmenge statt. Für Fagus silvatica wurde dies durch ZÖLLER, RISSMÜLLER und DULK[2]) festgestellt. RISSMÜLLER fand für den Aschengehalt der Blätter in Prozenten der Trockensubstanz:

	Mai	Juni	Juli	August	Septbr.	Okt.	Nov.
Asche	4,67	5,20	7,45	9,03	8,90	10,80	11,42
Trockensubst. in Proz. der Frischsubstanz	23,35	40,21	43,64	50,74	47,42	40,37	45,55

DULK fand dem korrespondierend:

	am 26. Mai Proz.	26. Juni Proz.	26. Juli Proz.	25. Aug. Proz.	26. Sept. Proz.	26. Okt. Proz.	7. Nov. Proz.
Trockensubstanz	20,76	34,34	36,00	37,66	36,32	37,15	33,63
Reinasche darin	4,68	3,95	4,78	5,52	5,58	5,91	6,39
Asche in 1000 g Frischgewicht	9,72	13,56	17,21	20,79	20,27	21,96	21,49

Hier ist also das Wachsen des Aschengehaltes mit zunehmendem Alter sehr stark. Vor allem geschieht dieses Anwachsen durch Vermehrung des Gehaltes an Kalk und Kieselsäure, also an Substanzen des Zellhautgerüstes.

Bei anderen Holzgewächsen konstatierten GRANDEAU und FLICHE[3]) meist dasselbe Verhältnis:

		Trockensubstanz Proz.	darin Asche Proz.	Asche in 100 g Frischgewicht ‰
Robinia	am 2. Mai	26,50	6,25	16,56
„	„ 3. Juli	35,90	7,75	27,82
„	„ 7. Sept.	44,3	8,22	36,41
„	„ 13. Oktober	44,6	11,74	52,36
Prunus Avium	„ 28. April	30,0	7,80	23,40
„ „	„ 3. Juli	39,8	7,30	29,05
„ „	„ 7. Sept.	44,6	6,39	28,50
„ „	„ 2. Oktober	44,8	7,24	32,44
Betula alba am	30. April	32,5	3,84	12,48
„ „ „	14. Sept.	49,0	4,30	21,07
„ „ „	9.—15. Oktob.	49,75	4,68	23,28
Castanea vesca	am 1. Mai	28,0	4,60	12,88
„ „	„ 16. Sept.	43,0	4,75	20,43
„ „	„ 12. Oktober	55,2	4,55	25,12

1) Zit. in WOLFF, Bd. I, p. 86—87. — 2) ZÖLLER in LIEBIG, Chemie in ihr. Anwendg. auf Agrikult. etc., 7. Aufl. (1862), Bd. II, p. 367; L. RISSMÜLLER, Landw. Versuchstat., Bd. XVII, p. 17, (1874); L. DULK, ibid., Bd. XVIII, p. 192 (1875). — 3) Zit. bei WOLFF, Bd. II, p. 84 (1878).

WEBER[1]) fand, daß Lärchennadeln im abgefallenen Zustande etwas mehr Asche in Prozenten der Trockensubstanz (3,99 Proz.) aufwiesen als die Nadeln vor dem Abfall (3,57 Proz.), was wohl auf die Verarmung an organischen Stoffen zu beziehen ist. Bei immergrünen Blättern wächst der Aschenstoffgehalt ohne größere Schwankungen durch mehrere Vegetationsperioden stetig heran. Es ist wohl sicher, daß hierbei die Ausbildung des Zellhautgerüstes eine Rolle spielt. An der japanischen Teepflanze haben KELLNER, MAKINO und OGASAWARA[1]) diese Verhältnisse eingehend dargestellt. Es ergaben sich folgende Resultate:

	Trockensubstanz	Asche darin	Asche in 1000 g Frischsubstanz		
am 15. Mai	23,17	4,69	10,87	9,10	Rohfaser
„ 30. „	24,22	4,76	11,53	17,25	„
„ 15. Juni	21,39	4,88	10,44	17,38	„
„ 30. „	29,15	4,96	14,46	18,69	„
„ 15. Juli	27,33	4,29	11,72	19,16	„
„ 30. „	29,46	4,46	13,14	17,56	„
„ 15. Aug.	35,79	4,58	16,39	17,72	„
„ 30. „	32,25	4,98	16,06	17,95	„
„ 15. Sept.	34,74	4,85	16,85	19,13	„
„ 30. „	36,80	5,11	18,80	19,17	„
„ 15. Oktob.	35,34	5,06	17,88	18,66	„
„ 30. „	36,99	5,07	18,75	18,40	„
„ 15. Nov.	40,67	5,00	20,33	18,26	„
„ 30. „	39,03	5,04	19,67	18,34	„
„ 15. Mai (alte Blätter)	39,97	5,14	20,54	17,62	„

Wie man sieht, erreichen die Rohfaserzahlen, welche man gewöhnlich als ungefähres Maß der Ausbildung des Zellwandgerüstes ansehen darf, schon sehr bald ihre definitive Höhe. Da aber die Rohfaserbestimmungsmethoden die mineralischen Einlagerungen der Zellhaut zum guten Teile nicht mit berücksichtigen, so läßt sich die Meinung, daß die Vermehrung an Aschenstoffen hauptsächlich die Ausbildung der Zellwände betrifft, wohl aufrecht erhalten. Über Coniferennadeln verdanken wir SCHROEDER und DULK[2]) Mitteilungen bezüglich Pinus silvestris und GRANDEAU und FLICHE[3]) bezüglich Pinus austriaca. Die letztgenannten Autoren gaben folgende Zahlen:

		Trockensubstanz	Asche	Asche in 1000 g Frischsubstanz
Ganz jung	26/28. Juni	29,39	1,63	4,79
„ „	4/6. Sept.	29,30	1,84	5,36
„ „	22/23. Okt.	42,42	1,91	8,11
1 Jahr alt	3/4. Mai	44,90	1,81	8,13
1 „ „	26/28. Juni	41,52	1,85	7,68
1 „ „	4/6. Sept.	39,34	2,16	8,50
1 „ „	22/23. Okt.	41,07	2,30	9,45
2 Jahre „	3/4. Mai	46,20	2,72	12,57
2 „ „	26/28. Juni	44,71	2,30	10,28

1) O. KELLNER, MAKINO u. OGASAWARA, Landw. Versuchstat., Bd. XXXIII, p. 370 (1887). — 2) J. SCHROEDER, Tharand. forstl. Jahrb., Bd. XXV, p. 29 (1875); DULK, Landw. Versuchstat., Bd. XVIII, p. 210 (1875). — 3) GRANDEAU u. FLICHE, Annal. stat. agron. de l'Est, 1878, p. 97.

		Trocken-substanz	Asche	Asche in 1000 g Frischsubstanz
2 Jahre alt	4/6. Sept.	41,60	2,86	11,90
2 „ „	22/23. Okt.	42,43	2,59	11,00
3 „ „	3/4. Mai	50,20	3,12	15,66
3 „ „	26/28. Juni	49.31	2,62	12,92
3 „ „	4/6. Sept.	44,69	3,82	17,07
3 „ „	22/23. Okt.	55,53	3,28	18,21
4 „ „	3/4. Mai	60,00	4,55	27,30

Hier und auch bei Pinus silvestris treten vorübergehende Depressionen des auf Trockensubstanzprozente gerechneten Aschengehaltes infolge der reichlichen Assimilation im Frühsommer ein. Daß die stetige Zunahme des Aschenstoffgehaltes bei ausdauernden Blättern die Regel darstellt, geht auch aus den Untersuchungen von BRIOSI[1]) hervor, wonach das Maximum an Gewicht von organischen Stoffen (bezogen auf die Einheit der Blattfläche) schon im ersten Jahre erreicht wird, während der Maximalgehalt an Aschenstoffen erst nach mehreren Vegetationsperioden eintritt. Eine Ausnahme bildeten hiervon die Blätter von Eucalyptus, Ceratonia und Quercus Ilex.

Auch bezüglich der Frage, ob ein Rückströmen von Aschenstoffen vor dem Abwerfen der Blätter am Schlusse der Vegetationsperiode stattfindet, hat man natürlich auf die absoluten Werte der Mineralstoffmenge Gewicht zu legen und darf nicht aus einer Abnahme der Aschenstoffprozentzahlen in der Trockensubstanz Schlüsse ableiten, wie es öfter geschehen ist und WEHMER[2]) mit Recht gerügt hat. Die genaueren Feststellungen der Gesamtaschenmengen haben meist zu dem Ergebnisse geführt, daß höchstens ein kleiner Abfall der Mineralsubstanzen (absolut gerechnet) vor dem Abwerfen der Blätter zu verzeichnen ist. So fanden TUCKER und TOLLENS[3]) in 500 Blättern von Platanus folgende Veränderungen in Gehalt an Trockensubstanz und Reinasche:

am 13. Juni	142,5284 g	Trockensubstanz	und	8,6985 g	Reinasche
„ 15. Juli	184,6968 „	„	„	14,6187 „	„
„ 22. August	182,7988 „	„	„	17,8137 „	„
„ 7. Sept.	193,8481 „	„	„	20,1175 „	„
„ 8. Oktober	196,2402 „	„	„	21,3332 „	„
„ 24. „ (nicht gedeckt)	148,8130 „	„	„	17,9706 „	„
am 24. Oktober (gedeckt)	152,8367 „	„	„	19,3781 „	„
„ 5. Novemb. (nicht gedeckt)	166,0675 „	„	„	20,3449 „	„

Eine eingehende Diskussion früher erzielter Ergebnisse auf diesem Gebiete hat WEHMER geliefert. Da die Zunahme der Aschenstoffe in vorgerückterem Lebensalter der Blätter hauptsächlich auf Rechnung von Kalk- und Kieselsäuregehalt erfolgt, ist es damit nicht ausgeschlossen, daß andere Aschenstoffe, wie Kali und Phosphorsäure, absolut abnehmen, was vielfach in älterer und neuerer Zeit behauptet worden ist. Hinsichtlich der Bedeutung dieses Vorganges, welcher wohl verschiedenfach be-

1) G. BRIOSI, Intorno alle sostanze minerali nelle foglie etc., Milano 1888. — 2) WEHMER, Landw. Jahrb., Bd. XXI, p. 513 (1892); Ber. bot. Ges., Bd. X, p. 152 (1892). — 3) G. M. TUCKER u. B. TOLLENS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXII, p. 2575 (1899).

obachtet ist, sind die Meinungen geteilt. WEHMER ist geneigt, eine biologische Rolle dieses Prozesses in Abrede zu stellen, und denkt an Verluste durch Auslaugung der absterbenden Blätter durch atmosphärische Niederschläge, während andere Autoren, wie in neuerer Zeit z. B. FRUHWIRTH und ZIELSTORFF[1]) für Humulus eine tatsächliche Rückwanderung von Kali und Phosphorsäure aus den Blättern als wichtigen physiologischen Prozeß ansehen. Bemerkt sei, daß nach NOBBE und COUNCLER[2]) Acer Negundo, in Wasserkultur gezogen, in seinen abgefallenen Herbstblättern mehr Reinasche enthält (21,29 Proz.), als in Erde wurzelnde Exemplare (13,29 Proz.). Die Asche von Wasserkulturpflanzen enthielt 12,21 Proz. P_2O_5 und 45,52 K_2O, jene der Bodenpflanzen nur 3,43 Proz. P_2O_5 und 33,91 Proz. K_2O. Zwingende Schlüsse lassen sich aber aus diesen Ergebnissen nach keiner Richtung hin ableiten, nachdem wir uns über die Störungen, welche das Wachsen in Wasserkultur hier zur Folge hatten, kaum eine klare Vorstellung aus diesen Befunden machen können. Auch KAÉRIYAMA[3]) hob hervor, wie reichlich wichtige Aschenstoffe mit den fallenden Blättern der Pflanze verloren gehen.

Die Blattrippen erwiesen sich häufig aschenstoffreicher als das Mesophyll; so fand DAHLEN[4]) für

	Grünkohl	Rotkraut	Weißkraut	Lactuca	
in Mesophyll	7,33	6,86	6,83	13,01	Prozent Asche in der
in Rippen	7,12	9,01	9,09	17,07	Trockensubstanz

Albinotische Blätter von Quercus rubra wurden von CHURCH[5]) untersucht, und enthalten nach diesen Angaben prozentisch weniger Trockensubstanz, weniger organische Stoffe und mehr Mineralstoffe als grüne Blätter derselben Pflanze.

	Wasser	Trockensubst.	organ. Stoffe	Aschenproz. d. Frischsubst.	Aschenproz. d. Trockensubst.
albinotisch	72,69	27,31	24,65	2,66	9,74
grün	58,08	41,92	40,33	1,59	3,79

Näherer Einblick in diese Verhältnisse fehlt aber noch.

Wiederholt ist angegeben worden, daß die Blätter der Forstbäume in höheren Gebirgslagen weniger Aschenstoffe in ihrer Trockensubstanz enthalten, als in tieferen Lagen. So gibt WEBER[6]) von Larix an, daß Bäume in 117 m Meereshöhe 6,02 Proz. Asche, in 1068 m Höhe aber 2,49 Proz. Aschenstoffe in der Trockensubstanz ihres Laubes enthielten. Das Gleiche wurde von Fagus silvatica angegeben: 272 m: 4,61 Proz. Asche; 1370 m: 3,94 Proz. Asche. Doch ist die Deutung dieser Erfahrungen noch keineswegs sicher.

Untersuchungen über den relativen Aschenstoffgehalt bei Licht- und Schattenblättern einer und derselben Pflanzenart fehlen noch. Hingegen liegen eine Anzahl von Beobachtungen vor, welche sich auf den Mineralstoffgehalt von etiolierten Pflanzen im Vergleich zu grünen Exemplaren beziehen. WEBER[7]) fand zuerst für Pisum, daß etiolierte Pflanzen

1) C. FRUHWIRTH u. W. ZIELSTORFF, Landw. Versuchstat., Bd. LV, p. 9 (1901); ferner SEISSL, Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., Bd. VII, p. 39 (1904) für Polygonum sachalinense. — 2) C. COUNCLER, Landw. Versuchstat., Bd. XXIX, p. 241 (1883). — 3) N. KAÉRIYAMA, Bot. Literaturbl., 1903, p. 365. — 4) DAHLEN, Landw. Jahrb., 1874, p. 321. — 5) A. H. CHURCH, Journ. chem. soc., 1886, Vol. I, p. 839. — 6) WEBER, Just bot. Jahresber., 1873, p. 508; WOLFF, Aschenanalysen. Bd. II, p. 74, 89, 94. — 7) R. WEBER, Landw. Versuchstat., Bd. XVIII, p. 18 (1875).

prozentisch weniger Aschenstoffe in der Trockensubstanz führen, als grüne Vergleichspflanzen, und daß besonders im Kalkgehalte der Asche ein namhafter Unterschied zu Ungunsten der etiolierten Exemplare besteht. Die unter farbigen Gläsern angestellten Kulturen WEBERS blieben ohne entscheidendes Ergebnis hinsichtlich der Variation des Aschenstoffgehaltes der Blätter. Die Resultate WEBERS wurden später wiederholt bestätigt [GODLEWSKI, JUMELLE, PALLADIN, ANDRÉ[1])]. So gab JUMELLE für Lupinus folgende Zahlen für den Reinaschegehalt in Grammen:

	Stengel	Kotyledonen	Hypokotyl	Wurzel
grün	0,035 g	0,015 g	0,009 g	0,007 g
etioliert	0,005 „	0,012 „	0,027 „	0,006 „

Die meisten Werte wurden leider nur in Prozenten der Trockensubstanz geliefert.

	Blätter	grün	etioliert	
Triticum	13^d	10,75 Proz.	9,41 Proz.	PALLADIN
Vicia Faba	25^d	10,30 „	7,54 „	

Übrigens hat nach den Feststellungen von ANDRÉ die Temperatur, bei welcher die etiolierten Pflanzen erwachsen, einen sehr namhaften Einfluß auf den Effekt des Versuches. Während etiolierte Pflanzen bei 15 ° C stets einen niedrigeren Aschengehalt aufwiesen, als normale Pflanzen, erwies sich der Mineralstoffgehalt von etiolierten Pflanzen (Mais, Lupine) bei 30 ° C höher als der Aschengehalt in der Trockensubstanz normaler Pflanzen. Dies soll wesentlich auf einem Mehrgehalt an Kieselsäure beruhen. Kalkarmut war bei etiolierten Pflanzen wohl immer zu konstatieren. Deswegen zeigen sich nach CUBONI[2]) in etiolierten Vitisblättern die Drusen von oxalsaurem Kalk viel sparsamer entwickelt; vergeilte Blätter von Urticaceen weisen in ihren Cystolithen viel weniger Kalk auf, oder bringen selbst keine Cystolithen hervor, und auch die Kalkhaare der Boragaceen sind an etiolierten Blättern viel ärmer an Kalk [CHAREYRE[3])].

Einfache Beziehungen zwischen Aschengehalt der Laubblätter und der dargereichten Düngerquantität haben sich in den zahlreichen analytischen Untersuchungen über den Einfluß der Düngung nicht ergeben. Steigerung des Mineralstoffgehaltes bei gesteigerter Zufuhr verschieden zusammengesetzter mineralischer Nahrung kann wohl vorkommen, und wurde wiederholt festgestellt; doch bleibt diese Wirkung in anderen Fällen wieder aus. Einschlägige Versuche sind in den Zusammenstellungen WOLFFS in größerer Menge einzusehen, worauf mangels einer besseren Einsicht in die physiologischen Beziehungen hier verwiesen sei; leider sind, wie in den meisten anderen Fällen, meist nur die relativen Verhältnisse zwischen Trockensubstanz und Aschenstoffen und Mineralsubstanzen untereinander angegeben, und die absoluten Werte nicht zu ersehen.

---

1) GODLEWSKI, Bot. Ztg., 1879, p. 97; JUMELLE, Rev. génér. Bot., 1889; W. PALLADIN, Ber. bot. Ges., Bd. X, p. 179 (1892); G. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXXX, p. 1198 (1900); Tome CXXXIV, p. 668 (1902). — 2) CUBONI, Bot. Centr., 1884, Bd. XVII, p. 332. — 3) CHAREYRE, Compt. rend., Tome XCVI (1883); Bot. Ztg., 1884, p. 526.

§ 2.

Die einzelnen Mineralstoffe.

Der Kaligehalt der Laubblätter ist charakteristischerweise regelmäßig ein sehr hoher und pflegt 30—50 Proz. der Reinasche auszumachen, so daß die Laubblätter neben den Samennährgeweben zu den kalireichsten Pflanzenorganen zu rechnen sind. Die in manchen Analysen sich ergebenden niedrigen prozentischen Werte für Kali haben öfters ihren Grund in einem hohen Kieselsäure- oder auch Kalkreichtum der Blätterasche, und daß der absolute Wert für Kali auch hier kein niedriger ist, lehrt die hohe Zahl für den Gehalt an Gesamtasche. In anderen Fällen endlich drückt ein hoher Kochsalzgehalt der Asche den Prozentwert für Kali herab. Aus den bei WOLFF gegebenen zahlreichen Analysenzahlen seien als hohe Kaliwerte hervorgehoben:

Luzula maxima	48,06 Proz. K_2O	Phaseolus vulgaris	41,55 Proz. K_2O
Bromus unioloides	56,94 „ „	Vicia Faba	53,75 „ „
Genista tinctoria	42.84 „ „	Lilium candidum	41,26 „ „
Vitis vinifera	40,26 „ „	Adonis aestivalis	48,76 „ „
Camellia Thea	39,98 „ „	Colchicum autumnale	48,27 „ „
Achillea Millefolium	47,81 „ „	Majanthemum bifol.	55,70 „ „
Zea Mays	53,20 „ „	Centaurea Cyanus	52,84 „ „

Die Schwankungen des Kaligehaltes werden infolge des verschiedenen Anteiles, welchen andere Bestandteile an der Zusammensetzung der Asche nehmen, ziemlich bedeutend gefunden. Nach WOLFF (l. c., Bd. II, p. 135) schwanken die Kaliwerte bei Solanum tuberosum von 6,4—42,8 Proz., bei Beta vulgaris von 9,0—45,9 Proz., bei Brassica Rapa von 12,3—36,7 Proz., Daucus Carota 7,7—22,3 Proz., Cichorium Intybus 11,5—60 Proz., bei Nicotiana Tabacum nach KOSUTANY[1]) von 10—43 Proz.

Reichliche Kalidüngung kann den Kaligehalt der Laubblätter direkt erhöhen, anscheinend besonders bei normal NaCl-reichen Gewächsen. HABEDANK[2]) fand bei Düngung von Futterrunkelrübe mit rohem Kaliumsulfat:

	K_2O	Na_2O	Reinasche in Proz. der Trockensubstanz	Trockensubstanz Proz.	Asche in Proz. der Frischsubst.
Blätter ungedüngt	16,30	25,50	13,94	8,25	1,15
Düngung 1 Zentner K_2SO_4	34,96	14,05	14,17	8,89	1,26
„ 2 „ „	32,92	17,33	13,71	8,39	1,15
„ 3 „ „	30,64	17,67	18,67	7,82	1,46

Während des Lebenslaufes der Blätter sehen wir meist den Kaligehalt dauernd zunehmen, was sich in den absoluten Zahlen deutlich ausprägt. Da sich die Blätter rasch an organischen Stoffen anreichern, bildet das Kali in den jüngsten Blättern den größten Anteil in der Trockensubstanz, und indem die Blätter während ihrer Entwicklung sehr viel Kalk, auch Kieselsäure, aufnehmen, nimmt auch das Kali an der prozentischen Zusammensetzung der Reinasche trotz der absoluten K-Zunahme einen immer geringer werdenden Anteil. Als Beispiel, wie

1) KOSUTANY, Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 39. — 2) H. HABEDANK (1870), zit. bei WOLFF, Bd. II, p. 43.

sich die absoluten Kaliwerte während der Vegetationsperiode stellen, seien die durch TUCKER und TOLLENS für 500 Platanusblätter ermittelten Zahlen angeführt:

	Trockensubst.	Reinasche	K_2O	Na_2O
am 13. Juni	142,5284	8,6985	1,9483	0,3152
„ 15. Juli	184,6968	14,6187	2,1055	0,4187
„ 22. Aug.	182,7988	17,8137	2,123	0,4299
„ 7. Sept.	193,8481	20,1175	2,2313	0,5641
„ 8. Okt.	196,2402	21,3332	1,5658	0,2898
„ 24. „ (ungedeckt)	148,8130	17,9706	0,9937	0,2439
„ 24. Okt. (gedeckt)	152,8367	19,3781	1,099	0,3211
„ 5. Nov. (ungedeckt)	166,0675	20,3449	0,8872	0,2273

Erst zum Ende der Vegetationsperiode zeigt sich eine ansehnliche Verminderung, welche möglicherweise als Rückströmen in die Speichergewebe der Zweige zu deuten ist. Das Natron zeigt diese Verhältnisse nur schwach ausgeprägt.

Schon weniger zutreffend wird das Bild, wenn man die Reinaschemenge und Kalimenge in Prozenten des Frischgewichtes ausdrückt, doch erscheint hier noch immer das stetige Anwachsen der Kalimenge ersichtlich. So in den Zahlen von DULK für Fagus silvatica: In 1000 g Frischgewicht von Buchenblättern waren enthalten:

am	26. V.	26. VI.	26. VII.	25. VIII.	26. IX.	26. X.	7. XI.
Reinasche	9,72	13,56	17,21	20,79	20,27	21,96	21,49
Kali	3,15	4,14	4,23	5,14	5,02	7,72	4,43

GRANDEAU und FLICHE fanden in 1000 g Frischsubstanz der Blätter bei Robinia am 2. Mai 5,067; 3. Juli 5,341; 7. September 2,410; 13. Oktober 1,701 Teile Kali; bei Prunus avium am 28. April 7,67; 3. Juli 5,17; 7. September 3,46; 2. Oktober 3,83 Teile Kalium u. s. f. Der Abfall an Kali zeigt sich erst knapp vor dem Ende der Vegetationszeit ausgeprägt. Dieselben Autoren geben noch analoge Daten für Castanea und Betula; in den Zahlen von BRETSCHNEIDER und KÜLLENBERG (WOLFF I, 109) zeigt sich für Linum ein kontinuierliches Ansteigen des Kali bis zum Schluß. Auch sind die Daten von WUNDER[1]) für Turnips und von SCHULZ[2]) für Cichorium zu vergleichen, sowie jene von BRETSCHNEIDER (zit. bei WOLFF I, 86) für Zuckerrübe.

Rechnet man das Kali, wie es in den vorhandenen Analysen so vielfach geschah, in Prozenten der Reinasche, so stellt sich ein stetiger Abfall heraus, weil andere Aschenstoffe, besonders Kalk, rascher zunehmen als das Kali. So verringerte sich der Prozentgehalt der Asche von Solanum tuberosum-Blättern nach WOLFF (I, 75) vom 1. Juli zum 2. Oktober von 31,3 auf 6,38 Proz., jener der Zuckerrübenblätter nach BRETSCHNEIDER und METZDORFF (WOLFF I, 87) vom 20. Juli bis 16. Oktober von 17,75 auf 12,62 Proz., der Kaligehalt der Asche der zwei oberen Blätter von Avena sativa in den Versuchen von ARENDT[3]) vom 10. Juni bis 31. Juli von 50,42 auf 24,81 Proz.

---

1) G. WUNDER, Landw. Versuchstat., Bd. III, p. 191 (1861). — 2) H. SCHULZ, ibid., Bd. IX, p. 203. — 3) R. ARENDT, ibid., Bd. I, p. 50 (1860).

Speziell für die Getreidearten erbrachte PIERRE[1]) den Nachweis der stetigen Kalizunahme bis zur Fruchtreife, und für Mesembryanthemum und Sedumarten kam ANDRÉ[2]) zu demselben Ergebnis.

Auch bei mehrjährigen Blättern tritt nach den Erfahrungen von SCHROEDER, DULK, GRANDEAU und FLICHE das Verhältnis zutage, daß der Kaligehalt (absolute Zahlen liegen nicht vor, nur Werte für den Kaligehalt von 1000 g frischer Blattsubstanz) im ersten Jahre stetig zunimmt und mit geringen Schwankungen während der ganzen Lebensdauer der Blätter erhalten bleibt. In Prozenten der Reinasche gerechnet, nimmt auch hier der Kaligehalt infolge des Anwachsens anderer Aschenbestandteile stetig ab. Nach DULK enthielten Nadeln von Pinus silvestris:

			Trocken-subst.	Asche darin Proz.	K_2O darin Proz.	Asche und K_2O in 1000 g Frischgewicht	
Am	5. Juli	1-jähr.	29,27	2,08	38,59	6,09	2,35
„	5. „	2- „	48,35	1,56	25,14	7,54	2,39
„	5. „	3- „	48,39	1,85	21,64	8,95	1,63
„	5. „	4- „	49,31	2,08	17,97	10,26	1,84
„	27. Oktob.	1- „	37,02	2,41	38,87	8,92	3,47
„	27. „	2- „	40,44	2,31	30,86	9,34	2,88

Nach den bei WOLFF mitgeteilten Analysen ergab es sich in einigen Fällen, daß die Meereshöhe des Standortes Einfluß auf die Größe des Anteils des Kali an der Zusammensetzung der Blätterasche nahm; ob tatsächlich derartige Befunde regelmäßig vorkommen, wäre noch zu bestätigen.

Die albinotischen Blätter von Quercus rubra, welche CHURCH untersuchte, wiesen in ihrer Asche prozentisch viel mehr Kali und viel weniger Kalk auf als die grünen Blätter, und auch in Prozenten der Frischsubstanz ergab sich eine Kalivermehrung in den weißen Blattstellen:

	Kali in Proz. der Reinasche	Kali in Proz. der Frischsubstanz
Grün	29,10	0,46
Albinotisch	42,38	1,13

Im Zusammenhange mit dem verminderten Kalkgehalte wurde auch bei etiolierten Blättern in den oben zitierten Untersuchungen der Kaligehalt der Asche etwas höher gefunden als in normalen grünen Vergleichsblättern.

Welche Rolle das Kali im Stoffwechsel und in den Funktionen der Laubblätter übernimmt, läßt sich derzeit in keiner Weise bestimmter bezeichnen. Da Bestimmungen der als Kaliumion vorhandenen Kaliquantität und des in anderen Formen vorhandenen Kali gänzlich fehlen, so ist selbst die Bedeutung der verschiedenen Bindungsformen des Kalium noch völlig unklar. In dieser Richtung hätten wohl die ersten Recherchen einzusetzen. Einstweilen sind natürlich alle Hypothesen, die von verschiedenen Autoren über die Rolle des Kali in den Assimilationsorganen aufgestellt worden sind, wenig fruchtbar, und wenn z. B. MITTELSTAEDT[3]) dem Kali die „Funktion eines Kraftüberträgers" zuteilt, welchem die Kondensation des Formaldehyds zu Zucker und Stärke obliegt, so ist damit kaum ein positives Resultat für weitere Forschung gegeben.

1) J. PIERRE, Compt. rend., Tome LXVIII, p. 1526 (1868); Ber. chem. Ges., Bd. III, p. 35 (1870); Ann. agron., Tome II, p. 59 (1876); Biederm. Centr. Agrik.-Chem., Bd. X, p. 266 (1876). — 2) G. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXXXVII, p. 1272 (1903). — 3) O. MITTELSTAEDT, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 632.

Natron ist ein ganz regelmäßiger Bestandteil der Laubblattasche, wenn auch seine Quantität nicht selten bis unter 0,01 Proz. der Reinasche herabsinkt. 1—3 Proz. Na_2O in der Reinasche ist in den Aschenanalysen von Blättern die gewöhnlichste Angabe. Doch steigt der Gehalt auch bei Nicht-Halophyten öfters bis auf 5—10 Proz. hinauf. Aus den bei WOLFF mitgeteilten Analysen seien als höhere Natronzahlen folgende namhaft gemacht:

	Na_2O		Na_2O
Bambusa arundinacea	12,77 Proz.	Spinacia oleracea	39,16 Proz.
Daucus Carota	30,80 „	Zuckerrübe	39,26 „
Cichorium Intybus	28,08 „	Mangold in der Nähe des Meeres	41,89 „
Brassica Rapa	20,26 „		
Scrophularia nodosa	19,49 „	Senecio vulgaris	18,55 „
Orchis Morio	24,71 „	Conium maculatum	18,44 „
Cactus	36,07 „	Ranunculus Ficaria	15,27 „
Brassica oleracea	14,42 „		

Die Schwankungen des Natrongehaltes sind durchwegs sehr beträchtliche, so daß obige Zahlen nur als zufällige Maximalwerte für die betreffenden Pflanzen angesehen werden können. So schwankt nach WOLFFS Daten der Natrongehalt der Blätter von Solanum tuberosum von Spuren bis 7,4 Proz., bei Futterrunkel von 10,4—34,6 Proz., Zuckerrübe 2,7—30,8 Proz., Turnips 4—20,3 Proz., Daucus 8,8—28,7 Proz., Cichorium 4,1—28,1 Proz. und von Nicotiana nach KOSUTANY von 0,03 bis 10,7 Proz. der Reinasche.

Es wurde schon erwähnt, daß der Natrongehalt während des Lebensganges der Blätter die Veränderungen, welche der Kaligehalt aufweist, nur andeutet und dieselben nicht präzise mitmacht. Möglicherweise dient das Natron zu einer Reihe von Funktionen, ganz analog wie das Kali, ohne es in jeder Hinsicht ersetzen zu können. Doch ist über eine derartige partielle Substitution noch nichts Beweisendes bekannt geworden. Daß natronreiche Blätter prozentisch weniger Kali enthalten müssen als natronarme Organe, ist selbstverständlich, und nur absolute Werte für Kali und Natron könnten hier etwas über das obwaltende Verhältnis aussagen.

Kalk ist in den meisten Fällen derjenige Mineralstoff, welcher den hervorragendsten Anteil an der Zusammensetzung der Asche von vollentwickelten Laubblättern nimmt, und während des Wachstums der Blätter am ausgiebigsten eine Vermehrung erfährt. Ältere und neuere Beobachtungen lehren, daß manche Pflanzen gegen eine Herabsetzung der Kalkzufuhr sehr empfindlich reagieren, wie schon BOEHM[1]) für Phaseolus fand, und es wird an anderer Stelle zu zeigen sein, daß die Schädigung unter gewissen Bedingungen besonders leicht erfolgt (Gegenwart größerer Mengen von Magnesiumsalzen). Die Angaben SCHIMPERS[2]), daß junge Triebe von Tradescantia Selloi in kalkfreien Lösungen kalkfreie Blätter von normaler Beschaffenheit hervorzubringen vermögen, sind nach den Nachprüfungen von LOEW[3]) und BENECKE[4]) wahrscheinlich nicht aufrecht zu erhalten. Kein Zweifel kann darüber bestehen, daß die Funktionen, welche von Kalkverbindungen im Stoffwechsel der Laubblätter ausgeübt werden, sehr mannigfaltiger Natur sind. Schon

1) J. BOEHM, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 682 (1875). — 2) F. W. SCHIMPER, Flora 1890, p. 245. — 3) O. LOEW, Flora 1892, p. 373. — 4) W. BENECKE, Bot. Ztg., 1903, Bd. I, p. 104.

das stete Anwachsen des Kalkgehaltes der Blätterasche mit zunehmendem Alter des Organs, ferner das vikariierende Verhältnis zur Kieselsäure, welches in vielen Fällen gefunden wird, deutet darauf hin, daß den Kalkverbindungen eine wichtige Bedeutung beim Aufbau des Zellhautgerüstes der Blätter zufällt und der Kalk die Rolle einer „Stützsubstanz" ebenso übernimmt, wie er im Tierreiche als schalen- und knochenbildende Substanz aufzutreten pflegt. Wie in Kap. XXVII ausgeführt wurde, dürfen wir, auf manche Befunde gestützt, annehmen, daß in der Mittellamelle der verschiedensten Gewebe Kalkverbindungen (pektinsaurer Kalk) reichlich zugegen sind. Auf andauernde Bindung von Kalk durch Substanzen der Zellmembranen ist es vielleicht auch zurückzuführen, wenn in den mehrjährigen Coniferennadeln die Kalkmenge durch mehrere Vegetationsperioden hindurch vermehrt wird. Wir finden den Kalkreichtum der Blätter immer dann geringer, wenn die Ausbildung des Zellhautgerüstes eine Hemmung erleidet, was speziell bei Unterbleiben der Kohlensäureassimilation eine gewöhnliche Folge darstellt. So fand CHURCH in albinotischen Blättern von Quercus rubra nur 8,25 Proz. der Reinasche an Kalk, während die Asche der grünen Blätter dieser Eichenart 24,5 Proz. Kalkgehalt aufwies. Auch etiolierte Blätter enthalten viel weniger Kalk als normale Lichtblätter. WEBER fand bei Pisum den Kalkgehalt der Asche grüner Blätter mit 25,13 Proz., während etiolierte Erbsenblätter nur 12,18 Proz. Kalk in der Reinasche enthielten. Natürlich muß schon daraus, daß eine normale Ausbildung des Zellhautgerüstes ohne ausreichende Versorgung mit Kalk in passender Form nicht stattfinden kann, auch umgekehrt die assimilatorische Funktion des Blattes durch diesen schweren Defekt und die intensive Wachstumsstörung sehr leiden. Daß noch andere Einflüsse von Kalkmangel auf die Assimilationstätigkeit entfaltet werden können, ist nicht unwahrscheinlich, doch zeigen die noch näher zu erörternden Erfahrungen von MOLISCH und von BENECKE über Gedeihen mancher chlorophyllführender Algen in kalkfreien Nährlösungen, daß kaum eine allgemein geltende und direkte Beziehung zwischen Kalkverbindungen und Chlorophylltätigkeit bestehen dürfte. Auf Grund der Erfahrung, daß die durch Oxalate und Magnesiumsalze entstehenden Schrumpfungen des Cytoplasma und Verquellungen der Chloroplasten durch Zusatz eines Kalksalzes bei grünen Pflanzen verhindert werden können, hat O. LOEW[1]) die Theorie aufgestellt, daß die Zellkerne und Chloroplasten grüner Pflanzen aus Kalkproteinverbindungen bestehen, welche durch Wechselwirkung mit Oxalaten oder Mg-Salzen zerstört werden, sobald kein hinreichendes Zuströmen von Kalkverbindungen in die Zelle statthat. Direkte Beweise für derartige Auffassungen ließen sich jedoch bisher nicht beibringen. Jedenfalls ist es sehr wahrscheinlich, daß Kalkverbindungen von Nukleoalbuminen, Nukleinsäuren etc. in der Pflanzenzelle als wichtige Bestandteile noch aufgefunden werden können. Die von LOEW herangezogenen Befunde lassen sich aber noch auf andere Weise erklären.

Daß Kalkverbindungen in den Laubblättern ausgiebig zur Bindung von Stoffwechselprodukten, die in größerer Ansammlung schädlich wirken würden, wie es bei Säuren, vor allem Oxalsäure, der Fall ist, herangezogen werden und hiermit wichtige Stoffwechselfunktionen ausüben, ist kaum zu bezweifeln, und die anatomische Erfahrung lehrt, daß sehr

1) O. LOEW, Landw. Jahrb., 1902, 1903; Flora 1903, p. 489; auch ibid., 1892, p. 382. Hierzu P. BRUCH, Landw. Jahrb., 1901; BENECKE, Bot. Ztg., 1898, Abt. I, p. 92; 1904, Abt. II, p. 113.

große Mengen von Kalk, als Oxalat gebunden, in den Laubblättern vorkommen können. Doch braucht man nicht, wie es SCHIMPER vielleicht zu einseitig tat, in der Oxalsäurebindung die Hauptfunktion des aufgenommenen Kalkes zu erblicken. Dies folgt schon daraus, daß nicht alle Blätter Oxalsäure bis zur Grenze toxischer Wirkungen formieren und auch bei genügender Kalkzufuhr Kalkoxalat nicht in allen Pflanzenblättern abgelagert wird[1]).

Die Ansicht, daß den Kalkverbindungen eine wichtige Rolle bei der Translokation der Kohlenhydrate in den Laubblättern zuzuschreiben wäre [NOBBE, RAUMER und KELLERMANN, LIEBENBERG, PRIANISCHNIKOFF[2])] halte ich nicht für wahrscheinlich und keinesfalls ist dieselbe so weit fundiert, als daß sie einer kritischen Diskussion zugänglich wäre.

Akzessorische Bedeutung kommt Kalkverbindungen gewiß in vielen einzelnen Fällen zu, die einer speziellen Diskussion hier nicht unterworfen werden können. Hingewiesen sei darauf, daß z. B. zur normalen Ausbildung von Cystolithen in zahlreichen Fällen die ausreichende Kalkzufuhr eine notwendige Vorbedingung darstellt[3]), so auch bei vielen Haaren etc.

In ausgewachsenen Blättern findet man nicht selten 50—60 Proz., ja noch mehr an Kalk in der Reinasche. So enthalten nach den Zusammenstellungen von WOLFF die Blätter von:

Olea europaea	52,82	Proz.	CaO	Abies pectinata	66,54	Proz.	CaO
Prosopis Algarobilla	60,47	„	„	Citrus Aurantium	56,38	„	„
Humulus Lupulus	49,67	„	„	Ephedra vulgaris	56,83	„	„
Nicotiana Tabacum	54,33	„	„	Vitis vinifera	34—60,9	„	„
Pirus Malus	53,39	„	„	Cynara Scolymus	53,07	„	„
Sedum album	65,21	„	„	Glaucium luteum	52,07	„	„
„ reflexum	53,99	„	„	Carpinus Betulus	61,14	„	„

Sonst ist 20—40 Proz. Kalkgehalt in der Blätterasche die Regel. Pflanzen, welche Kalkboden lieben, zeichnen sich nicht in allen Fällen durch höheren Kalkgehalt ihrer Blätter aus. Beispiele:

Erica carnea	32,07	Proz.	CaO	Triticum repens	7,28	Proz.	CaO
Leontopodium alpinum	29,80	„	„	Galeopsis Ladanum	24,93	„	„
Onobrychis sativa	31,01	„	„	Sedum album	65,21	„	„
Sesleria coerulea	17,13	„	„	Festuca glauca	23,24	„	„
				Medicago sativa	41,34	„	„

Über minimale Werte des Kalkgehaltes bei Laubblättern geben nachfolgende Zahlen Aufschluß:

Thea sinensis	8,77	Proz.	CaO	Bambusa arundinacea	4,48	Proz.	CaO
Carex stricta	3,61	„	„	Saccharum officinarum	3,13	„	„
„ vesicaria	4,90	„	„	Tripsacum dactyloides	1,64	„	„
„ vulpina	7,20	„	„	Briza media	2,00	„	„
Luzula maxima	5,95	„	„	Sporobolus indicus	2,64	„	„
Scirpus lacustris	7,64	„	„	Stellaria media	4,80	„	„
Hordeum murinum	3,20	„	„	Ajuga reptans	2,10	„	„
Lolium temulentum	4,70	„	„	Colchicum autumnale	5,61	„	„
Milium effusum	4,40	„	„	Larix decidua	4,26	„	„

1) Hierzu KOHL, Kalksalze u. Kieselsäure, 1889; GROOM, Ann. of Bot., 1896, p. 95. — 2) NOBBE, Landw. Versuchstat., Bd. XIII, p. 323 (1870); RAUMER u. KELLERMANN, ibid., Bd. XXV, p. 25 (1880); LIEBENBERG, Wien. Akad., Bd. LXXXIV, p. 447 (1881); PRIANISCHNIKOFF, Landw. Versuchstat., Bd. XLV, p. 274 (1894); GROOM, Ann. of Bot., Vol. X, p. 91 (1896). — 3) Über kalkfreie Cystolithen: MOLISCH, Österr. bot. Zeitschr., 1882, p. 345.

Bei den angeführten Cyperaceen und Gramineen ist die Asche reich an Kieselsäure. Über Schwankungen des Kalkgehaltes geben folgende Werte nach den Zusammenstellungen von WOLFF Aufschluß:

Kartoffel	16,1 —46,7 Proz. CaO	Futterrunkel	6,6—13,9 Proz. CaO
Turnips	25,6—40,7 „ „	Zuckerrübe	5,7—32,3 „ „
Möhre	21,3—41,8 „ „	Cichorie	13,5—26,1 „ „
Tabak	27,1—60,3 „ „		

wobei auch abnorme Minima mitberücksichtigt sind.

Während des Heranwachsens der Blätter nimmt der Kalkgehalt derselben kontinuierlich so stark zu, daß alte Blätter die zehn- und mehrfache Menge von der im Jugendzustande der Blätter vorhanden gewesenen Kalkquantität aufweisen können. In dem von TUCKER und TOLLENS untersuchten Falle enthielten 500 Platanusblätter am 13. Juni 2,49 g CaO, am 5. November aber 9,16 g, woraus ersehen werden kann, daß nicht nur im Kulminationspunkte des Wachstums die Kalkvermehrung ansehnlich ausfällt. Die Vermehrung der Asche geschieht in den späteren Lebensstadien zum größten Teil durch Aufnahme von Kalk, so daß der prozentische Gehalt der Reinasche an Kalk sehr rasch zunimmt. GRANDEAU und FLICHE fanden bei Robinia vom 2. Mai bis 7. September eine kontinuierliche Steigerung des Kalkgehaltes der Blätterasche von 20,82 Proz. auf 72,97 Proz. und zuletzt waren sogar 3,77 Proz. der Frischsubstanz der Blätter CaO; auch bei Betula wuchs der Kalkgehalt der Laubasche vom 30. April bis Oktober von 28,72 Proz. auf 50,76 Proz. und bei Castanea in derselben Zeit von 18,41 Proz. auf 49,5 Proz., während bei Prunus Avium nur eine Zunahme von 30,57 auf 44,05 Proz. erfolgte. Die Herzblätter der Zuckerrübe enthielten in Analysen von BRETSCHNEIDER und KÜLLENBERG nur 4,76 Proz. CaO in der Asche, während die äußersten Blätter 24,2 Proz. CaO-Gehalt aufwiesen.

In mehrjährigen Blättern (die Untersuchungen beziehen sich meist auf Coniferennadeln) steigt die Kalkmenge durch mehrere Vegetationsperioden hindurch an. Für Pinus austriaca bestimmten GRANDEAU und FLICHE den Kalkgehalt in 1000 g Frischgewicht bei ganz jungen Nadeln im Juni mit 0,74, während im Oktober desselben Jahres 3,63 ‰ CaO gefunden wurde, im Mai des zweiten Lebensjahres 4,35 ‰, im Oktober 5,39 ‰, im Mai des dritten Lebensjahres 6,71 ‰, im Oktober 6,79 ‰, im Mai des vierten Lebensjahres 10,14 ‰, im Oktober 12,83 ‰ und im Mai des fünften Jahres 18,92 ‰. In Prozenten der Reinasche stieg der Kalkgehalt an von 15,53—69,32 %.

Barytgehalt von Blättern gehört wohl zu den selteneren natürlichen Vorkommnissen. Der auf barythaltigem Nilschlamme erwachsene ägyptische Weizen wurde durch DWORZAK[1]) untersucht. Hier waren die Blätter reicher an Baryt, als die Stengel, und 5,506 g. Blätterasche enthielt 0,0049 g BaO, während 5,806 g Stengelasche nur 0,0015 BaO aufwies.

Die bisher aufgedeckten Verhältnisse des Magnesiagehaltes der Laubblätter bieten manche beachtenswerte Momente dar, doch müssen erst künftige experimentelle Forschungen bestimmte Anhaltspunkte zur Beurteilung der Funktionen, welche Magnesiaverbindungen im Stoffwechsel der Blätter übernehmen müssen und übernehmen können, liefern. Wichtig ist jedenfalls, daß wir den Magnesiaverbindungen einen unentbehrlichen

1) H. DWORZAK, Landw. Versuchstat., Bd. XVII, p. 398 (1874).

Anteil an der Konstitution des Zellplasmas und der Reserveproteide zuerkennen müssen, so wie die sichere Erfahrung, daß der Chlorophyllfarbstoff eine magnesiumhaltige Verbindung darstellt, und so die wichtigsten Funktionen des Blattes augenscheinlich mit dem Magnesium zusammenhängen. Damit müssen aber nicht alle Funktionen des Magnesiums erschöpft sein, und es erscheint jedenfalls bemerkenswert, daß eine Reihe von Beobachtungen ein stetes Ansteigen des Magnesiumgehaltes nicht nur absolut, sondern auch in Reinaschenprozenten gerechnet feststellen, so daß die Frage aufzuwerfen ist, ob nicht Magnesium analog wie in den tierischen Knochen, auch in pflanzlichen Zellhäuten, wenigstens in manchen Fällen als „gerüstbildende" Substanz auftreten kann, so wie Kalk. Doch ist dieser Frage bisher noch nicht experimentell näher getreten worden. Daß aber Magnesiumsalze unter bestimmten Bedingungen bei chlorophyllhaltigen Organen auch schädliche Wirkungen ausüben können, ist eine sehr interessante, schon von WOLF, NOBBE, BOEHM[1]) beobachtete Tatsache, welche von RAUMER, O. LOEW, sowie ATTERBERG und ULBRICHT[2]) in ihrem Zusammenhang mit Kalkmangel erkannt worden ist. LOEW hat mit Recht betont, daß das gegenseitige Mengenverhältnis von Kalk und Magnesia: „Kalkfaktor" eine wichtige Größe für das Gedeihen der Pflanzen darstellt. Selbstverständlich ist es jedoch nicht erlaubt, alle schädlichen Wirkungen des Kalkmangels auf Giftwirkung gleichzeitig anwesender Magnesiumsalze zu beziehen, und übrigens ist, wie BENECKE gezeigt hat, die durch Kalkzufuhr reparable Schädigung nicht für Mg spezifisch, sondern läßt sich auch durch andere Salze und Salzgemische (KNO_3 + Kaliumphosphat) erzeugen. LOEW meinte, daß Baryt und Strontian ähnlich wirken wie Magnesia.

Der Magnesiagehalt der Blätterasche geht nicht selten über den Gehalt an Magnesia in Samennährgeweben und anderen Reservestoffbehältern bedeutend hinaus. Hohe Mg-Werte sind unter anderem folgende (nach WOLFF):

Prunus avium	12,33 Proz. MgO	Beta vulgaris (Zuckerrübe)	25,93 Proz. MgO
Acer campestre	10,49 „ „	Erica carnea	15,54 „ „
Stellaria media	21,80 „ „	Betula alba	15,35 „ „
Solanum tuberosum	28,47 „ „	Scrophularia nodosa	15,65 „ „
Ilex Aquifolium	20,58 „ „	Herniaria glabra	18,90 „ „
Spiraea Ulmaria	18,02 „ „		

Als Minimalwerte seien angeführt:

	Proz.		Proz.
Acacia Cebil	1,85 MgO	Trifolium pratense	0,70 MgO
Gossypium herbaceum	0,94 „	Medicago sativa	1,00 „
Larix decidua	0,78 „	Brassica Rapa	1,00 „
Hordeum murinum	1,00 „	Thea chinensis	0,80 „
Triticum repens	0,05 „	Cichorium Intybus	1,11 „

Dies sind aber nur zufällige und nicht konstant auftretende Befunde bei der betreffenden Pflanzenart. Für die Größe der vorkommenden Schwankungen mögen folgende Daten Beispiele sein (nach WOLFF).

1) WOLF, Landw. Versuchstat., Bd. VI, p. 218; NOBBE, Die organ. Leistung des Kalium, p. 80; BOEHM, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXI (1875). — 2) RAUMER, Landw. Versuchstat., Bd. XXV, p. 25 (1880); O. LOEW, Flora 1892, p. 380; 1903, p. 489; ATTERBERG u. ULBRICHT, Landw. Versuchstat., 1892; 1902, p. 104. Vgl. auch SEISSL, Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., Bd. VI, p. 537 (1903).

Kartoffel	7,0—28,5 Proz. MgO	Zuckerrübe	6,8—20,5 Proz. MgO
Turnips	1,0— 9,3 „ „	Futterrunkel	6,7—14,5 „ „
Möhre	1,2— 6,7 „ „	Cichorie	1,1— 6,5 „ „
Tabak	6,1—24,8 „ „		

Am häufigsten enthält die Blätterasche 3—8 Proz. MgO. Kalkpflanzen unterscheiden sich im MgO-Gehalte nicht von Urgebirgspflanzen. Aus den angeführten Daten könnte man vermuten, daß in manchen Fällen tatsächlich weitaus der größte Teil der vorhandenen geringen Mg-Menge als Eiweißverbindung und im Chlorophyllfarbstoff gebunden vorkommt. Bemerkt sei, daß die kalkarmen und kieselsäurereichen Gramineenblätter auch wenig Magnesia führen; doch kann der MgO-Gehalt der Asche in anderen Fällen selbst deren Kalkgehalt übertreffen. Daß sich der MgO-Gehalt etiolierter Blätter in auffallender und konstanter Weise vom Mg-Gehalt grüner Blätter unterscheidet, haben die Aschenanalysen bisher nicht ergeben.

Das Ansteigen des MgO-Gehaltes in absoluter Gewichtsmenge während der Entwicklung und des Alterns der Blätter haben TUCKER und TOLLENS für 500 Platanusblätter verfolgt. Am 13. Juni wurden 0,24 g MgO gefunden, das Maximum von 0,85 g Ende August, worauf bis zum Laubfall eine geringe Abnahme bis 0,69 g sich einstellte. GRANDEAU und FLICHE geben Zahlen, auf 1000 g Frischgewicht berechnet, wonach bei Robinia, Prunus Avium, Betula und Castanea der Mg-Gehalt ziemlich erheblich anstieg, am stärksten bei Prunus und Betula: bei ersterem von 1,83 ‰ auf 5,77 ‰, bei letzterer von 0,55 ‰ auf 3,82 ‰ von Ende April bis Oktober. Bei Fagus fand DULK die Zunahme weniger groß. Bei der Zuckerrübe fanden BRETSCHNEIDER und KÜLLENBERG in 1000 g Frischgewicht der Herzblätter 0,61 g, der äußersten Blätter aber 3,49 g MgO. Andere Analysen, wie jene der Cichoriumblätter von SCHULZ und der Leinblätter von BRETSCHNEIDER und KÜLLENBERG zeigen nur geringe Bewegungen der Mg-Quantität während der Blattentwickelung. In Prozenten der Asche berechnet, stellte sich in den Analysen von GRANDEAU und FLICHE nur für Prunus und Betula eine starke Mg-Vermehrung heraus, bei der Birke von 4,4 Proz. auf 16,41 Proz.; in den anderen Fällen war der prozentische Mg-Gehalt der Asche zurückgegangen. Für Zuckerrübe fand BRETSCHNEIDER in der Asche der innersten Blätter 6,71 Proz. MgO, in der Asche der äußersten Blätter 24,48 Proz. MgO. Nur der Kalkgehalt zeigte in diesen Fällen einen ähnlichen Gang der Veränderung.

Auch für mehrjährige Blätter ergab sich ein kontinuierliches Ansteigen des absoluten Mg-Gehaltes bis zum Abfall der Blätter. So fanden GRANDEAU und FLICHE, daß die Nadeln von Pinus austriaca in ganz jungem Zustande auf 1000 g Frischgewicht 0,88 g MgO enthielten, als vierjährige Organe aber 2,5 g. Auf Reinascheprozente umgerechnet, nimmt der Magnesiagehalt aber in den Nadeln während des Älterwerdens ab. Interessant ist, daß jährlich zur Zeit der lebhaftesten Assimilationstätigkeit der Gehalt der Blätterasche an Mg emporschnellte.

	3. Mai	26. Juni	4. September	22. Oktober
1. Lebensjahr	—	18,42 Proz.	25,89 Proz.	6,48 Proz.
2. „	6,27 Proz.	9,43 „	8,28 „	5,81 „
3. „	9,71 „	11,87 „	9,70 „	10,86 „
4. „	9,35 „	16,79 „	14,62 „	11,18 „
5. „	8,91 „	—	—	—

Tonerdegehalt der Asche von Laubblättern wird häufig als zufälliges, nicht konstantes Vorkommnis verzeichnet. So fand BERGSTRAND[1]) bei Rubus arcticus auf alaunreichem Boden der schwedischen Provinz Vesterbotten 3,47—5,59 Proz. der Asche an Al_2O_3. Bereits FÜRST SALM HORSTMAR[2]) erkannte bei seinen Versuchen mit Avena die Tonerde als entbehrlichen Aschenbestandteil der Blätter. Ein sehr bemerkenswertes Vorkommnis stellen die Tonerdekörper dar, welche RADLKOFER[3]) bei einer Anzahl von Symplocosarten im Palissadenparenchym der Blätter (aber auch in den Zweigrindenparenchymzellen) auffand. Wahrscheinlich ist auch in die Epidermismembran Tonerde eingelagert. Mehr als 50 Proz. der Asche von Symplocosblättern besteht aus Tonerde. Nähere biochemische Untersuchungen hierüber wären noch anzustellen.

Wie die altbekannte Erscheinung der Chlorose grüner Pflanzen und deren Heilung durch Eisendarreichung lehrt (vgl. Bd. I, p. 448), ist der geringe Eisengehalt, welchen man in Laubblättern stets feststellen kann, ein notwendiges Lebensbedürfnis. Man kann sich z. B. bei Mais relativ leicht überzeugen, daß in Wasserkulturen das im Samen gebotene Eisen nicht lange ausreicht, und die Pflanzen schon in mäßigem Entwicklungsgrade ihre Blätter verbleichen lassen. Zusatz von etwas Eisenvitriol äußert bereits nach 1—2 Tagen seine Wirkung im Erscheinen grüner Streifen längs der Blattnerven und bald sind die Blätter voll dunkelgrün. Wenn man sieht, welch ansehnliches Trockengewicht ein Schimmelpilz bei Gegenwart der geringen Eisenspuren, welche in den dargereichten Nährmaterialien und den ausgesäten Konidien geboten waren, erzeugt, könnte man auf die Vermutung kommen, daß das Eisenbedürfnis der Laubblätter ein relativ größeres ist, als der Eisenbedarf bei Pilzen; doch liegen vergleichende Untersuchungen nicht vor, die hierin eine Entscheidung zuließen. Die an anderer Stelle dargelegten Erfahrungen über den Chlorophyllfarbstoff haben ergeben, daß das Pigment der Chloroplasten selbst eisenfrei ist, im Gegensatze zum roten Blutfarbstoff der Tiere und man ist gänzlich im unklaren, wo die Störung eingreift, welche die Chloroplasten bei Eisenmangel befällt; vielleicht leiden die Stromata, worauf manche Beobachtungen schließen lassen. Natürlich besteht aber auch die Möglichkeit, daß keine direkte Schädigung der Chloroplasten vorliegt, sondern die Chlorophyllkörner vom Cytoplasma aus durch Störung der Wechselbeziehungen irgendwie indirekt affiziert werden. Schädigungen der Zellkerne durch Eisenmangel sollte man angesichts der Existenz eisenhaltiger Nukleinsäuren erwarten, sind aber bisher noch nicht beobachtet worden. Die von CURTEL[4]) näher studierte Tatsache, daß chlorotische Pflanzen verminderte Atmungstätigkeit und verminderte Transpiration zeigen, vermag ebenfalls für sich noch nicht das Rätsel der Chlorose näher aufzuhellen.

Außer diesen wichtigen Beziehungen des Eisens zum Stoffwechsel der Laubblätter deutet die Tatsache, daß der Eisengehalt in älteren Blättern einen namhaft größeren Anteil an der Zusammensetzung der Asche zu nehmen pflegt [dies hob bereits BOUSSINGAULT[5]) hervor] darauf hin, daß Eisenverbindungen noch an anderen Stoffwechselprozessen partizipieren. Es ist endlich sehr wahrscheinlich, daß ein gewisses Ausmaß der Eisenzufuhr auch bei Laubblättern eine Wachstumsförderung als

1) BERGSTRAND, Just bot. Jahresber., 1875, p. 879. — 2) SALM HORSTMAR, Ann. chim. phys. (3), Tome XXXV, p. 54 (1852). — 3) L. RADLKOFER, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 216 (1904). — 4) G. CURTEL, Compt. rend., Tome CXXX, p. 1074 (1900). — 5) BOUSSINGAULT, Agronomie, Tome V, p. 128.

chemische Reizwirkung entfaltet. Bei Düngungsversuchen mit Eisenvitriol im natürlichen Boden ist nicht zu vergessen, daß die Aufnahmeintensität durch Überführung des leicht löslichen Salzes in schwer lösliches Karbonat, Phosphat, durch die Entstehung basischer Salze, Hydroxyd in schwer zu bestimmender Weise modifiziert und reguliert wird, und die von der gebotenen Konzentration abhängige Reizwirkung nicht zutage treten muß. Trotzdem erhielt GRIFFITHS[1]) positive Resultate, eine Wachstumsförderung nach Eisenvitrioldüngung. Die negativen Erfahrungen KELLNERS[2]) dürften auf die genannten Nebenumstände zurückzuführen sein, und widersprechen daher nicht den von anderer Seite tatsächlich angegebenen Erfolgen.

Meist beträgt der Gehalt der Blätterasche an Eisen nur 1—4 Proz., häufig weit unter 1 Proz., häufig aber auch weit mehr als 4 Proz. Nach WOLFF wurden unter anderen folgende höhere Eisenwerte konstatiert bei

	Proz.			Proz.	
Ulmus campestris	6,86	Fe_2O_3	Dianthus caryophyllus	6,42	Fe_2O_3
Rhaphanus sativus	8,72	„	Calluna vulgaris bis	17,77	„
Vitis vinifera bis	10,20	„	Triticum repens	16,17	„
Larix decidua	6,41	„	Ulex nanus	7,24	„
Linaria vulgaris	7,24	„	Xanthium spinosum	18,92	„

Die Schwankungen sind jedenfalls sehr groß; bei Kartoffel 1,8—4,3 Proz., Futterrunkel 0,5—2,7 Proz., Zuckerrübe: Spuren bis 2,4 Proz., Turnips 0,7—3,3 Proz., Möhre 0,6—4,9 Proz., Cichorie 0,8—3,3 Proz. Fe_2O_3.

Die Bindungsformen, in welchen das Eisen in den Laubblättern vorliegt, sind völlig unbekannt. Ältere Versuche von BOUSSINGAULT (l. c.) stellten bereits fest, daß nur $^1/_4$—$^1/_3$ des Gesamteisens in den Alkoholextrakt von Blättern übergeht; doch weiß man nicht, um welche alkohollöslichen Eisenverbindungen es sich handelt. Noch weiterer Untersuchungen bedarf es auch, wie hoch sich der Eisengehalt etiolierter und albinotischer Blätter stellt im Vergleiche zu normalem grünen Laub. WEBER fand in etiolierten Pisumblättern mehr Eisen als in Lichtblättern dieser Pflanze.

Alte Blätter führen, wie BOUSSINGAULT und andere Untersucher fanden, in der Regel bedeutend mehr Eisen als junge Blätter derselben Pflanze. So enthielten alte Brassicablätter 9,64 Proz. Fe_2O_3 in der Asche, junge nur 2,0 Proz.; Lactuca sativa, alte Blätter 6,43 Proz. Fe_2O_3, junge 2,67 Proz. Hingegen konnten TUCKER und TOLLENS bei Platanusblättern vom 13. Juni bis November keine Eisenzunahme (absolut gemessen) feststellen, und DULK fand den Eisengehalt von Fagus-laub (auf 1000 g Frischgewicht bezogen) im November sogar geringer als im Mai; doch zeigt sich in der Berechnung auf Ascheprozente auch hier eine kleine Vermehrung. GRANDEAU und FLICHE konstatierten die Zunahme an Eisengehalt der Blattasche bei verschiedenen Holzgewächsen. Auch in den mehrjährigen Coniferennadeln fanden die letztgenannten Autoren eine fortdauernde Steigerung des Eisengehaltes (auf 1000 g Frischgewicht gerechnet) von der Jugend bis zum Lebensende: junge

1) GRIFFITHS, Journ. chem. soc., Vol. XLVII, p. 46 (1885); Vol. XLVIII, p. 114 (1886). — 2) O. KELLNER, Landw. Versuchstat., Bd. XXXII, p. 365 (1886). Über den Gegenstand ferner F. BRACCI, Just bot. Jahresber., 1888, p. 22 und ebendaselbst A. SUCCI.

Nadeln enthielten 0,088 ‰, fünfjährige 0,540 ‰ Fe_2O_3. Doch war der Zuwachs an Eisengehalt nicht so bedeutend, als daß auch die Aschenprozentzahl an Fe_2O_3 hätte eine deutliche Zunahme erkennen lassen. Mangangehalt ist bei Laubblättern ein sehr gewöhnlicher Befund, doch, wie schon SALM-HORSTMAR erkannte, stellt das Mangan einen weder regelmäßig gefundenen noch notwendigen Aschenbestandteil dar. COUNCLER[1]) fand in Blättern von Acer Pseudoplatanus 0,54 Proz., Syringa vulgaris 0,7 Proz., Fagus silvatica 9,55 Proz., Gentiana ciliata 1,37 Proz., Adonis aestivalis 0,45 Proz. Mn_3O_4 in der Asche; viel Mangan fand JONES[2]) in Barosma crenatum (Buccoblätter); RUGE[3]) konstatierte Mangan in Ranunculus fluitans, und ROMBURGH[4]) in den Teeblättern. Kupfergehalt in Spuren ist auch bei Laubblättern von Pflanzen auf kupferhaltigen Boden sichergestellt. Auf künstliche Kupferdarreichung und deren Wirkung als Wachstumsreiz auf Laubblätter wird noch zurückzukommen sein.

Phosphorsäure ist in den Laubblättern in verschiedener Form an den wichtigsten Tätigkeiten des Stoffwechsels unmittelbar beteiligt. Außer dem Anteil an dem Aufbau der Zellkerne, den die Phosphorsäure als „Nukleinphosphorsäure" nimmt, wie allenthalben, sehen wir im Komplex des Chlorophyllfarbstoffes eine organisch gepaarte Phosphorsäure, Glyzerinphosphorsäure, auftreten, die ja auch als Konstituens der Lecithine ubiquitär verbreitet ist. Außer diesen so wichtigen gepaarten Phosphorsäuren kennen wir allerdings keine anderen organischen H_3PO_4-Paarlinge genauer. Nach BELZUNG[5]) soll ein Teil der in kaktiformen Euphorbiaarten bei Alkoholbehandlung in den Geweben reichlich ausfallenden Sphärokristalle aus mit Apfelsäure gepaartem Phosphat bestehen. Nach den Erfahrungen von SCHIMPER[6]) und von IWANOFF[7]) läßt sich in den Mesophyllzellen Phosphorsäure höchstens in Spuren mit den Reagentien auf das Ion PO_4 nachweisen; wir haben daher anzunehmen, daß hier fast ausschließlich gepaarte Phosphorsäuren zu finden sind: Nukleinphosphorsäuren, Glyzerinphosphorsäure in Lecithin und Chlorophyll, aber auch die von POSTERNAK[8]) näher erkannte Anhydrooxy-methylendiphosphorsäure $C_2H_8P_2O_9$ oder Phytin (vgl. p. 742). Magnesiamischung und auch Molybdänsalpetersäure geben hingegen positive Reaktionen in den Zellen der Parenchymscheiden der Hauptnerven, und stufenweise weniger in den Scheiden der sekundären und tertiären Nerven. Große Mengen Phosphate, welche bei Alkoholbehandlung in Form von Sphärokristallen aus phosphorsaurem Kalk ausfallen, finden sich, wie die Untersuchungen von LEITGEB und von HANSEN gezeigt haben, in den assimilierenden Stengeln von kaktiformen Xerophyten aus den Gattungen Euphorbia, Stapelia und anderen; RE[9]) fand dieselben ferner in Agave mexicana. Auch hier scheint aber das Assimilationsgewebe nicht Sitz der phosphorsauren Mineralsalze zu sein. Vielleicht bestehen endlich die von RODIER[10]) in Senecio vulgaris beobachteten

1) COUNCLER, Bot. Centr., Bd. XL, p. 97, 129 (1889). — 2) H. W. JONES, Pharm. journ. Tr. (3), Vol. IX, p. 673 (1879). — 3) G. RUGE, Apoth.-Ztg., 1891, p. 208. — 4) VAN ROMBURGH u. LOHMANN, Just bot. Jahresber., 1898, Bd. II, p. 47. — 5) E. BELZUNG, Journ. de Bot., 1893, p. 221. Auch VAUDIN, Compt. rend., Tome CXXI, p. 362 (1895). — 6) SCHIMPER, Flora 1890. — 7) L. IWANOFF, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVI, p. 361. — 8) S. POSTERNAK, Compt. rend., Tome CXXXVII, p. 202, 337, 439 (1903); Compt. rend. soc. biol., Tome LV, p. 1120 (1903). — 9) L. RE, Annuar. Real. Istit. botan. Roma, Vol. V, p. 38 (1894). — 10) E. RODIER, Compt, rend., Tome CVIII, p. 906 (1889). Über Phosphatsphärite auch SCHAARSCHMIDT, Just bot. Jahresber., 1882, Bd. I, p. 412.

Sphärite aus Calciumphosphat. Eine Reihe von Beobachtungen betrifft aber auch Ausscheidungen von phosphorsaurem Kalk in lebenden Blattzellen. NOBBE, HAENLEIN und COUNCLER beobachteten dieselbe bei Wasserkulturexemplaren von Robinia und Soja, ZIMMERMANN[1]) in den lebenden Epidermiszellen der Stengel und Blätter einer Cyperusart. Der Gehalt an Gesamtphosphorsäure ist in der Asche von Laubblättern in der Regel viel geringer als bei Reservestoffbehältern, und auch in ganz jugendlichen Blättern geht derselbe selten über 15 Proz. der Reinasche hinaus. Das Maximum des Gehaltes an Phosphorsäureionen liegt nach IWANOFF nicht bei allen Blättern in demselben Lebensstadium. Bei Salix babylonica wurde es in jungen, sich entfaltenden Blättern gefunden, in anderen Fällen erst im völlig ausgewachsenen Blatte. Einige maximale Werte für den Gehalt an Gesamtphosphorsäure in der Asche ausgewachsener Laubblätter sind nach WOLFF folgende:

	Proz.			Proz.	
Gossypium herbaceum	24,27	P_2O_5	Aescul. Hippocastan. 6. V.	24,40	P_2O_5
Fagus silvatica 16. V.	32,43	„	Onobrychis sativa	26,10	„
Thea chinensis	21,69	„	Fraxinus excelsior	22,62	„
Phaseolus vulgaris 4. VI.	25,90	„	Scrophularia aquatica	29,81	„
Syringa vulgaris	26,77	„	Betula alba	22,74	„
Aristolochia Clematitis	25,10	„	Erica carnea	21,44	„

In der Regel dürfte das Maximum für Gesamtphosphorsäure in der Asche von Laubblättern aber zwischen 8 und 15 Proz. liegen. Durch den reichlichen Gehalt der Asche an Kalk oder Kieselsäure sinkt jedoch in manchen Fällen auf der Höhe der Entwicklung der Blätter der relative Gehalt an Phosphorsäure bedeutend herab. So ergab sich für Beta vulgaris bis 2,08 Proz., Cynara Scolymus bis 0,81 Proz., Tricuspis seslerioides 1,58 Proz., Vitis vinifera bis 0,66 Proz., Calluna vulgaris bis 0,60 Proz., Calamus rotang 0,29 Proz. und Bambusa arundinacea bis 0,18 Proz. P_2O_5 in der Blattasche. Schwankungen des P_2O_5-Gehaltes der Asche ergaben sich für Tabakblätter von 1,97—10,6 Proz., Kartoffel 2,6—12,1 Proz., Futterrunkel 2,1—11,0 Proz., Zuckerrübe 1,0—15,5 Proz., Turnips 2,4 – 14,3 Proz., Möhre 1,0—8,1 Proz., Cichorie 4,7– 9,0 Proz.

Durch Darreichung phosphorsäurereichen Düngers kann der P_2O_5-Gehalt der Asche des Laubes gesteigert werden, doch ist dies keine notwendige Folge der vermehrten Phosphorsäurezufuhr. So führt WOLFF (Bd. I, p. 85) Versuche mit Zuckerrübe an, welche folgende Zahlen für den P_2O_5-Gehalt der Asche der Blätter ergaben:

	Proz.		Proz.
im rohen Torf kultiviert	7,64	Düng. m. Kali, Ammon, P_2O_5	5,04
Düngung mit Ammon u. P_2O_5	15,49	„ „ Amm., P_2O_5, Kali u. NaCl	4,13
„ „ Kali und P_2O_5	5,87	„ „ Kali, P_2O_5, NaCl	2,77

Bei der Kartoffel beobachteten SEISSL und GROSS[2]) Beeinflussung der Zusammensetzung der Blätterasche durch Darreichung von Phosphatdünger.

Bei Quercus rubra fand CHURCH die weißen Partien panachierter Blätter viel ärmer an Gesamtphosphorsäure in Aschenprozenten als die grünen Stellen. IWANOFF beobachtete, daß die weißen Stellen pana-

1) A. ZIMMERMANN, Beitr. z. Morphol. u. Physiol. d. Pflanzenzelle, Bd. III, p. 311 (1893). — 2) J. SEISSL u. E. GROSS, Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., Bd. V, p. 862 (1902).

chierter Blätter in den Mesophyllzellen bedeutend mehr Phosphorsäureionen enthalten, als die grünen. Der Ausfall muß demnach die organischen gepaarten Phosphorsäuren betreffen. Etiolierte Pisumpflanzen fand WEBER viel phosphorsäurereicher in ihrer Asche als normal grüne Blätter: 20,29 Proz. P_2O_5 gegen 12,71 Proz. Dieses Verhältnis ist bisher nicht ohne weiteres verständlich, und es bedarf einer Aufklärung, ob dabei allein der verminderte relative Kalkgehalt beteiligt ist.

Die Gesamtphosphorsäure der Laubblätter erreicht eher oder später im Entwicklungsgange ein Maximum, welches verschieden lange Zeit, bisweilen bis gegen das Ende der Vegetationsperiode, bestehen bleibt; dann folgt aber stets (wie beim Kali) eine merkliche Verminderung, welche wahrscheinlich auf ein Rückströmen in die Achsenorgane zu beziehen ist, besonders bei Holzgewächsen. In welcher Form die Phosphorsäure „auswandert", bleibt noch sicherzustellen. TUCKER und TOLLENS fanden in 500 Platanusblättern am 13. Juni 1,30 g P_2O_5, welche Menge bis Anfang Oktober unverändert blieb, und sich bis zum Laubfall auf 0,56 g erniedrigte. In den an verschiedenen Holzgewächsen ausgeführten Untersuchungen von GRANDEAU und FLICHE wurde das Maximum der Phosphorsäure, bezogen auf 1000 Teile Frischgewicht der Blätter, meist schon Ende April gefunden, worauf stetig Verminderung eintrat; sehr stark war der Abfall der Phosphorsäure ausgedrückt in Prozenten der Reinasche: Asche von Robiniablättern enthielt am 2. Mai 21,16 Proz., am 3. Juli nur mehr 8,69 Proz., am 7. September 5,31 Proz., am 13. Oktober 1,9 Proz. Phosphorsäure: infolge der starken Vermehrung des Kalkgehaltes der Asche. Bei Fagusblättern fand DULK hingegen an Phosphorsäure ausgedrückt in Promille der Frischsubstanz eher etwas mehr in Herbstblättern als im Mai. Hier war die absolute Verminderung nicht ausgesprochen; prozentische Verminderung der Phosphorsäure in der Asche war aber auch hier vorhanden. Übrigens fanden auch SCHULZ bei Cichorium Intybus und BRETSCHNEIDER-KÜLLENBERG bei Linum ein spät eintretendes Maximum des absoluten Phosphorsäuregehaltes, und nach WUNDER enthielten 2-wöchentliche Turnipsblätter 1,35, 23-wöchentliche Turnipsblätter aber 2,10 Teile P_2O_5 auf 1000 Teile Frischgewicht. In den Herzblättern der Zuckerrübe fanden BRETSCHNEIDER-KÜLLENBERG 1,15 Teile P_2O_5, in den äußersten Blättern nur 0,47 Teile von 1000 Teilen Frischgewicht. Nach IWANOFF enthalten alte im Abfallen begriffene Blätter nur geringe Mengen von Orthophosphaten.

In mehrjährigen Blättern scheint sich nach den Erfahrungen von SCHROEDER, DULK, GRANDEAU und FLICHE wenigstens in den Coniferennadeln während der ganzen Lebensdauer der Gehalt an Phosphorsäure, von kleineren Schwankungen abgesehen, nicht wesentlich zu ändern. In Aschenprozenten nimmt der P_2O_5-Gehalt kontinuierlich stark ab. Die von VON DER CRONE[1]) neuestens ausgesprochene Ansicht, daß ein Überschuß an löslichen Phosphaten in Wasserkulturen Erscheinungen der Chlorose hervorruft, unabhängig von der durch Eisenmangel hervorzurufenden Erscheinung, möchte ich nicht teilen, da sich die interessanten Versuchsergebnisse des Verfassers auf andere Weise deuten lassen. Wenn in der von VON DER CRONE besonders empfohlenen Nährsalzmischung nur die sehr wenig löslichen Salze Tricalciumphosphat und Ferrophosphat als P_2O_5- und Fe-Quellen zur Verwendung kommen, spielt Ionisierung der Phosphate praktisch keine Rolle und die Pflanzen nehmen fast nur

1) G. VON DER CRONE, Sitz.-Ber. niederrhein. Ges. Bonn., 1902. Bonner Dissert., 1904. Naturwiss. Rundschau 1905, p. 264.

die nicht dissoziierten Phosphate auf. Theoretisch ist allerdings Hydrolyse durch den gelösten Anteil des $Ca_3(PO_4)_2$ und Bildung von OH-Ionen aus Wasser zu erwarten, doch sind dies äußerst kleine Werte. Wenn nun VON DER CRONE statt Tricalciumphosphat sekundäres Ca-Phosphat anwendete und hierbei oft Entstehung von Chlorose fand, muß man daran denken, daß hier ein besser lösliches und stärker dissoziiertes Salz mit den Ionen Ca und HPO_4 gegeben war und die Gefahr nahe lag, daß durch Mehrverbrauch der HPO_4-Ionen freies Alkali und Bildung von unlöslichem Eisenhydroxyd eintrat, wodurch Eisenmangel und Chlorose erklärlich ist. Noch größer ist diese Gefahr bei Verwendung bei Dialkaliphosphaten und selbst, wie VON DER CRONEs Versuche zeigten, bei Anwendung einer Mischung gleicher Teile KH_2PO_4 und K_2HPO_4. Hierzu sind auch die kritischen Bemerkungen von BENECKE[1]) zu vergleichen.

Der Schwefel, welcher bei den Aschenanalysen der Blätter als Gesamtschwefel in Form von Schwefelsäure in Rechnung gestellt wird, ist nur zum geringen Teile als Schwefelsäure präformiert, es dürfte vielmehr der Hauptanteil des vorhandenen Schwefels als Eiweißschwefel zugegen sein. Doch ist es noch gänzlich unbekannt, wie sich der Gesamtschwefel auf die verschiedenen Bindungsformen: Eiweißschwefel, Senföle, Sulfide, gepaarte und einfache Schwefelsäure verteilt. In der Reinasche wurden meist 3—6 Proz. SO_3 gefunden. Doch steigt der Gehalt bedeutend höher, zumal wenn die Pflanzen, wie z. B. die Cruciferen, reich sind an schwefelhaltigen Senfölglykosiden. Einige höhere Werte für Schwefelgehalt der Blätterasche sind folgende:

Urtica dioica	10,58 Proz. SO_3	Capsella bursa pastoris	9,78 Proz. SO_3
Bambusa arundinacea	10,71 „ „	Reseda canescens	18,04 „ „
Poa annua	10,53 „ „	„ Luteola	12,73 „ „
Cynodon Dactylon	11,31 „ „	Rubus arcticus (Alaunboden)	14,21 „ „
Ranunculus lanuginos.	14,0 „ „	Acer campestre	9,67 „ „
Salix alba	15,16 „ „	Thea chinensis bis	10,38 „ „
Brassica oleracea bis	19,51 „ „	Theobroma Cacao	10,89 „ „
„ Rapa bis	17,98 „ „	Anethum graveolens	13,14 „ „
Sinapis arvensis	14,07 „ „	Nicotiana Tabac. bis	10,70 „ „
Armoracia rusticana	17,12 „ „	Galeobdolon luteum	15,50 „ „
		Serratula tinctoria	14,50 „ „

Die Minimalwerte, die sich in den einzelnen Fällen ergeben haben, reichen bis 0,5 Proz. SO_3 in der Reinasche herab. Die gefundenen Schwankungen im Schwefelgehalte sind meist ziemlich bedeutend.

TUCKER und TOLLENS fanden den absoluten Gehalt an Schwefel bei Platanenblättern bis zum Herbst ansteigend und sahen kaum eine Verminderung vor dem Laubfalle ausgesprochen. Damit stimmen auch die meisten Analysen von GRANDEAU und FLICHE überein, welche bei Robinia, Betula, Castanea während des Vegetationsganges der Blätter keine Veränderungen im Schwefelgehalte sahen, nur bei Prunus avium nahm die Schwefelmenge vom Frühjahr bis zum Herbst stark ab. DULK sah auch bei Buchenblättern nur geringe Änderungen im Schwefelgehalt. Ähnliche Ergebnisse hatten aber auch die Untersuchungen verschiedener Autoren an krautigen Pflanzen. So unterscheiden sich nach MÜLLER-

1) BENECKE, Bot. Ztg., 1904, Abt. II, p. 123.

MITTENZWEI, BRETSCHNEIDER-KÜLLENBERG die ältesten Blätter von Beta kaum im absoluten S-Gehalte von den jüngsten. WUNDER fand bei Turnips den Schwefelgehalt von der 2. bis 14. Woche ansteigend, dann wieder fallend. Für Senf sind die Analysen von BERTHELOT und ANDRÉ[1]) zu vergleichen. In Prozenten der Asche gerechnet ist oft ein starkes Absinken des relativen Schwefelgehaltes gefunden.

In den mehrjährigen Coniferennadeln wurde keine Abnahme des absoluten und relativen Schwefelgehaltes während des ganzen Lebensganges konstatiert. Bei Pinus austriaca beobachteten vielmehr GRANDEAU und FLICHE ein Anwachsen des Schwefelgehaltes (auf 1000 Teile Frischgewicht berechnet) mit zunehmendem Alter. Worauf diese Erscheinung zu beziehen ist, ist noch ungewiß.

Der Gehalt der Blätterasche an Kieselsäure ist äußerst verschieden; in manchen Fällen erreicht derselbe den Betrag von 80 Proz., in anderen Fällen sind nicht mehr als Spuren von Kieselsäure nachweisbar. Gänzlich fehlen dürfte die Kieselsäure aber wohl niemals, wie auch in anderen pflanzlichen und tierischen Organen. Zweifellos stellt die Kieselsäure der Blätter in erster Reihe eine beim Aufbau der Zellmembranen verwendete Substanz, eine „Stützsubstanz", dar. Vielleicht ist ursprünglich nicht Kieselsäure selbst, sondern eine noch nicht bekannte organische Siliciumverbindung vorhanden. Schon DAVY[2]) hob hervor, daß speziell die Zellwände der Epidermis reich an Kieselsäure sind. Besonders sind es hier wiederum die Blattränder, aber auch Haare, Cystolithen etc., welche reichlich Kieselsäure führen; auch an die Stegmata in der Umgebung monokotyler Bastfasern ist zu erinnern. Kalk und Kieselsäure zeigen als Stützsubstanzen öfters gegenseitige Vertretung, indem auffällig kleine Werte von Ca oder SiO_2 häufig mit großen Werten des anderen Stoffes gleichzeitig nebeneinander gefunden werden. Als Beispiele mögen dienen:

Viel Kalk, wenig SiO_2	Ca	SiO_2	Viel SiO_2, wenig Kalk.	Ca	SiO_2
Castanea vesca	74.55 %	1,46 %	Castanea vesca	44,01 %	36,67 %
Fraxinus excelsior	39,45 %	2,63 %	Leptochloa mucronata	5.94 %	55,92 %
Vitis vinifera	45,69 %	1,61 %	Vitis vinifera	41,61 %	39,44 %
Thea chinensis	29.68 %	2,11 %	Andropogon scoparius	2,12 %	64,62 %
Leontopodium alpin.	29,80 %	1,23 %	Sorghum avenaceum	2,92 %	61,56 %
Erica carnea	32,07 %	12,38 %	Erica tetralix	16,27 %	48,35 %
Betula alba	39,12 %	2,26 %	Calluna vulgaris	12,02 %	48,08 %
Sedum album	65,21 %	5,81 %	Phragmites commun.	5,03 %	66,20 %
Pinus silvestris	41.37 %	13.11 %	Picea excelsa	15,15 %	70,07 %
Abies pectinata	66,54 %	8,15 %	Larix decidua	4.26 %	84,34 %
Prosopis Algarobilla	60,47 %	5,94 %	Calamus Rotang	16.97 %	67,96 %
Juglans boliviana	47,17 %	8,50 %	Zea Mays	13.78 %	63,76 %
Helianthus annuus	12,56 %	0,88 %	Scleranthus annuus	8,00 %	23,90 %

Die Fälle von Castanea und Vitis zeigen, wie stark sich die Relation Ca:Si mit den Vegetationsbedingungen ändern kann. Die aufgezählten Ericaceen zeigen, daß nahe verwandte Arten und Gattungen verschiedenen Kalk- und Kieselsäurereichtum ihrer Blätter aufweisen. Noch prägnanter tritt dies in den Nadeln unserer einheimischen Coniferen hervor, unter welchen Fichte und Lärche zu den stets kieselsäurereichen, und die Edeltanne stets zu den kalkreichen Gewächsen zählt[3]).

---

1) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXII, p. 122 (1891). — 2) H. DAVY, Ann. de chim., Tome XXXI, p. 279 (1799). — 3) Vgl. hierzu G. COUNCLER, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. I, p. 161.

Manche Familien, wie Crassulaceen, Leguminosen, Cruciferen, pflegen vorwiegend Kalk zu führen, während die Blätter der Gramineen, Cyperaceen, Palmen, bekanntlich reich an Kieselsäure sind. Über die Kieselkörper und Zellwandverkieselungen der Blätter der Chrysobalaneen sind besonders die Angaben von KÜSTER[1]) zu vergleichen. In allen Fällen sind in erster Reihe die Epidermiszellen bei der Verkieselung der Zellwände stark beteiligt. Die Schwankungen des Kieselsäuregehaltes sind unter natürlichen Wachstumsverhältnissen meist bedeutend, und durch künstliche Kulturbedingungen kann man selbst bei ausgeprägt SiO_2-reichen Gewächsen, wie Zea Mays, den Kieselsäuregehalt sehr stark herabdrücken.

Dem Charakter als Zellwandbaustoff entsprechend, nimmt die Kieselsäure während der Entwicklung und mit dem Altern der Blätter meist dauernd zu, und selbst bei Blättern, welche ansehnliche Mengen Kalk führen, wie Rotbuche und Kiefer, sehen wir die ursprünglich vorhanden gewesene SiO_2-Quantität zum Schlusse des Lebenslaufes auf das Mehrfache angewachsen. Natürlich ist damit nicht ausgeschlossen, daß es eine starke Kalkaufnahme mit sich bringt, daß der prozentische Gehalt der Asche an Kieselsäure sich im Laufe des Lebensganges vermindert. Die Festigung der Pflanze hängt nicht von dem Gehalte der Zellmembranen an Kieselsäure ab, wie früher oft angenommen wurde, da man auch das Lagern des Getreides einem zu geringen Kieselsäurevorrat zuschrieb. Mais läßt sich z. B. ohne Schädigungen bis zu einem geringen Bruchteil des normalen SiO_2-Gehaltes an Kieselsäure verarmen. Und wir wissen übrigens auch, daß reine Cellulosemembranen zu den festesten Pflanzenorganen zählen.

Eine Beziehung zwischen der herbstlichen Ausbildung von Anthokyan bei Bäumen und dem Kieselsäuregehalt meinte KEEGAN[2]) annehmen zu können, indem er fand, daß die Blätter von Bäumen mit stark roter Herbstfärbung ärmer an Kieselsäure zu sein pflegen, als Blätter, welche sich nur gelb färben. So wurde gefunden:

Mit roten Herbstblättern		Mit gelben Herbstblättern	
Acer norvegicum	8,7 Proz. SiO_2	Carpinus betulus	42,2 Proz. SiO_2
Quercus coccinea	3,0 „ „	Acer pseudoplatan.	20,7 „ „
		Quercus pedunculata	13,0 „ „

Die Meinung von GRIMALDI[3]), daß die SiO_2 in den grünen Blättern nach Analogie der CO_2 reduziert werden könne, ist wohl gänzlich unbewiesen und unwahrscheinlich.

Der Chlorgehalt der Blätter schwankt innerhalb weiter Grenzen von maximalen Werten bis zu 25 Proz. der Reinasche, herab bis zu unbestimmbaren Spuren. Auch bei derselben Pflanze ist die Variabilität des Chlorgehaltes in der Blattasche beträchtlich. Auf die mit reichlichem Chlorgehalte verbundenen Verhältnisse wird noch bei der Schilderung der Halophyten und ihrer biochemischen Eigentümlichkeiten näher einzugehen sein. Bemerkt sei nur, daß mit hohem Chlorgehalte nicht notwendig ein hoher Gehalt der Blätterasche an Natron einhergehen muß. In der Asche albinotischer Eichenblätter fand CHURCH mehr Chlor als in den grünen Vergleichsblättern. Hier und da ist auch Jod und Brom in den Blättern von Landphanerogamen nachgewiesen worden.

1) E. KÜSTER, Bot. Centr., Bd. LXIX, p. 46 (1897). Für Cyperaceen: S. KAPHAHN, Beih., Bot. Centr., Bd. XVIII (1), p. 237 (1905). — 2) P. KEEGAN, Nature 1903, p. 30. — 3) Vgl. DENARO, Gazz. chim. ital., Vol. XVI, p. 328 (1886).

§ 3.
Resorption von Mineralstoffen durch Laubblätter.

Mit dem leicht zu führenden Nachweise, daß welk gewordene Blätter nach Eintauchen in Wasser wieder straff werden, indem sie Wasser aufnehmen, ist auch die Möglichkeit eröffnet, daß Aschenstoffe aus dem die Blattfläche berührenden Wasser resorbiert werden und in das Innere des Blattes gelangen. Dabei spielen die Spaltöffnungen, welche sich an den turgeszent gewordenen Blättern weit öffnen, als Eintrittspforten der wässerigen Lösung eine bedeutsame Rolle. Jedoch kann, wie BOUSSINGAULT [1]) gezeigt hat, eine langsame Aufnahme von gelösten Salzen auch durch die geschlossene Cuticula hindurch auf osmotischem Wege stattfinden. Auf die Aufnahme von Wasser durch die Blattoberfläche kann hier nicht näher eingegangen werden; man findet die Literatur hierüber in einer Zusammenstellung von BURGERSTEIN [2]) (1891). Erwähnt sei, daß namentlich die über den Blattrippen befindliche Cuticula stärker permeabel zu sein scheint. In historischer Hinsicht sind die Studien von MARIOTTE (1717) und HALES [3]) von Bedeutung. Deshalb kann selbst bei Phanerogamen das Regenwasser oder Überflutung durch terrestrische Gewässer zur Versorgung der Blätter mit Wasser und Aschenstoffen direkt beitragen, und wenn diese Umspülung regelmäßig und längere Zeit hindurch erfolgt, kann sie auch von ökologischer Bedeutung sein. Für die Moose ist aber die Wasser- und Mineralstoffaufnahme durch die Blattfläche von größter Bedeutung. Natürlich ist die Annahme von REINSCH [4]), wonach die höheren Pflanzen regelmäßig und allgemein den größeren Teil ihres Kali und ihrer Phosphorsäure aus der Luft auf dem Wege der atmosphärischen Niederschläge erhalten sollen, eine ganz unzutreffende Einschätzung der wahren Bedeutung der Aschenstoffresorption durch die Blätter.

Bei einer Anzahl tropische Regenwälder bewohnender Epiphyten finden sich in den trichterförmig ausgehöhlten Blattbasen (Nischenblättern) und nestartig zusammengestellten Blattrosetten Vorrichtungen, welche unzweifelhaft zum Sammeln von Humus und Auffangen von Regenwasser dienen [SCHIMPER, GOEBEL, HABERLANDT, WENT [5])]. Indem die in diesen Auffangapparaten gesammelten pflanzlichen Reste in Zersetzung übergehen, kann das Wasser Aschenstoffe hieraus auslaugen, welche seitens der Blätter direkt zur Resorption kommen. So ist es bei Asplenium Nidusavis und anderen Farnen, Orchideen und vielen Bromeliaceen. Bei anderen Bromeliaceen, z. B. bei der schmalblätterigen Tillandsia usneoides, welche sich selbst auf Telegraphendrähten ansiedelt, dienen die durch die schuppenförmig anliegenden Haare ge-

1) BOUSSINGAULT, Agronomie, Tome VI, p. 364 (1878). — 2) BURGERSTEIN, Programmaufsatz 1891; ferner WIESNER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXXVI, p. 241 (1882); KNY, Ber. bot. Ges., 1886, p. XXXVI; WILLE, Cohns Beitr. z. Biol., Bd. IV, p. 310 (1887); CHMIELEWSKY, Bot. Centr., Bd. XXXVIII, p. 790 (1889); GANONG, ibid., Bd. LIX, p. 180 (1894); HABERLANDT, Wien. Akad., Bd. CIII (I), p. 502 (1894); Bd. CIV (I), p. 96, 110 (1895); PFEFFER, Pflanzenphysiologie, II. Aufl., Bd. I, p. 140 (1897). — 3) MARIOTTE, Oeuvres, p. 133 (1717); HALES, Statick der Gewächse, p. 78. — 4) REINSCH, Chem. Centr., 1871, p. 520. — 5) SCHIMPER, Bot. Centr., Bd. XVII, p. 192 (1884); Bot. Mitteil. a. d. Tropen, Heft 2 (1888); GOEBEL, Pflanzenbiolog. Schilder., Bd. I, p. 214 (1889); HABERLANDT, Bot. Tropenreise (1893), p. 172; WENT, Ann. jard. Buitenzorg, Tome XII, p. 1 (1894); SCHIMPER, Pflanzengeographie, p. 348 (1898).

schaffenen Kapillarräume zur Speicherung von Regenwasser. SCHIMPER zeigte experimentell, daß bei den erwähnten Farnen die Wasserversorgung von den trichterigen Blattbasen aus völlig ausreicht zum Gedeihen der Pflanzen. Bei den Blättern der Dipsacusarten, ferner bei den bauchigen Blattscheiden der Umbelliferen, kann das Auffangen von Regenwasser ebenfalls als ökologisches Moment in Betracht kommen.

Endlich sei daran erinnert, daß die fleischverdauenden Pflanzen durch ihre als Fangapparate dienenden Blätter mit der Stickstoffnahrung aus den Tierleichen auch reichlich Aschenstoffe gewinnen müssen. Doch zeigt die Vergleichung des Wurzelsystems von Drosera, Pinguicula u. a. nichtepiphytischen Pflanzen, die Insektenfang betreiben, mit dem Wurzelsystem anderer gleiche Standorte bewohnender Gewächse, daß ein Unterschied in der Ausbildung dieser Organe nicht besteht, und deswegen kann ein Zurücktreten des normalen Aschenstoffbezuges durch die Wurzeln bei den Insektivoren kaum angenommen werden. Mit der Resorption von Wasser und Aschenstoffen stehen auch die nicht dem Tierfange dienenden Kannenblätter von Dischidia Rafflesiana in Beziehung; es werden hier Wurzeln entwickelt, welche das in den Kannen angesammelte Wasser resorbieren [TREUB [1])].

Nach GOEBEL und HABERLANDT [2]) sind sodann auch die ausgehöhlten Schuppenblätter des Rhizoms der Lathraeaarten als wasserspeichernde und wasserresorbierende Organe aufzufassen.

§ 4.
Sekretion von Aschenstoffen durch Laubblätter.

Sehr auffallend ist die Absonderung von Aschenstoffen am Rande der Blätter vieler Saxifragaarten (Aizoon und verwandte, caesia, squarrosa, Burseriana, oppositifolia u. a.), welche schon UNGER [3]) eingehend beschrieb. Es handelt sich hier um Ablagerung schuppenförmiger Blättchen von kohlensaurem Kalk, welche sich über den vertieften Randdrüsen der Blätter bilden. BRACONNOT [4]) beschrieb die ähnlichen Bildungen an Plumbagaceenblättern ebenfalls als Exkretion von kohlensaurem Kalk, und in der Folge ist die anatomische Beschaffenheit der bei den Plumbagaceen über die ganzen Blattflächen verbreiteten eingesenkten „Kalkdrüsen“ von BARY, VOLKENS, WORONIN, VUILLEMIN [5]) genauer studiert worden. Derartig gebaute Drüsen finden sich aber noch bei vielen anderen Xerophyten: Tamarix, Reaumuria, Cressa cretica, Frankeniaarten in ganz ähnlicher Ausbildung. Für Saxifraga crustata hat GARDINER [6]) den Sekretionsvorgang genauer beobachtet. Er wies nach, daß es sich um „Wasserdrüsen“ handelt, ausgestattet mit Epithem und Wasserspalten, welche den Boden des Grübchens einnehmen. Die Sekretion von Wasser findet hauptsächlich nachts bei schwächerer Transpiration statt, und die Kalkkarbonatablagerungen sind der Ver-

1) TREUB, Ann. jard. bot. Buitenzorg, Tome II, p. 32 (1882); PERCY GROOM, Annals of Bot., Vol. VII, p. 223 (1893). — 2) GOEBEL, Flora 1897, p. 444; HABERLANDT, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXX, p. 511 (1897). — 3) UNGER, Einfluß d. Bodens auf d. Verteil. d. Gewächse (1836), p. 178. — 4) H. BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2), Tome LXIII, p. 373 (1836). Alt. Lit.: TREVIRANUS, Physiologie, Bd. I, p. 101 (1838). — 5) BARY, Vergleich. Anatomie, p. 113; VOLKENS, Ber. bot. Ges., Bd. II, p. 334 (1884); WORONIN, Bot. Ztg., 1885, p. 177; P. VUILLEMIN, Ann. scienc. nat. (7), Tome V, p. 152 (1887). — 6) W. GARDINER, Quart. Journ. of Micr. Scienc., Tome XXI, p. 407 (1881).

dunstungsrückstand des ausgeschiedenen Wassers, welcher sich in den Grübchen ansammelt und die Drüsen allmählich funktionslos macht. VOLKENS[1]) zeigte, daß die Drüsen der Blätter von Reaumuria und Frankenia ein hygroskopisches Salzgemisch, worunter $MgCl_2$ und NaCl die Hauptbestandteile zu sein scheinen, produzieren. In ökologischer Hinsicht vermutet VOLKENS, daß die Salzdrüsen imstande seien, den während der Nacht feucht gewordenen Salzausscheidungen das Wasser zu entziehen und für das Blattgewebe zu verwerten. Ob diese Deutung die passendste ist, dürfte aber zumindest zweifelhaft sein. Salzausscheidungen sind übrigens wahrscheinlich bei der Mehrzahl der Strandpflanzen vorhanden. Vollkommen sicherzustellen sind sie bei Aegiceras corniculatum [SCHMIDT[2])], und nach ARESCHOUG[3]) dürften sie möglicherweise noch bei anderen Angehörigen der Mangroveformation vorkommen. MINDEN[4]) machte auf einschlägige Vorkommnisse bei Glaux maritima und Nicotianaarten aufmerksam. In der Natur können derartige Ausscheidungen wegen des Abspülens durch Regen, Tau leicht der Beobachtung entgehen. Bei den genannten salzreiche Substrate bewohnenden Pflanzen finden sich die Salzkrusten über den Wasserdrüsen wohl regelmäßig; daß aber eine große Zahl anderer Pflanzen unter bestimmten Bedingungen Salze durch die Blätter abscheiden, scheint aus den Beobachtungen von ANDRÉE[5]) hervorzugehen, eine Angelegenheit, welche noch weiterer Verfolgung wert ist. Die Kenntnis von den Ausscheidungsorganen ist sehr erheblich durch HABERLANDTS Forschungen[6]) gefördert worden. Ob alle Hydathoden, wie seit HABERLANDTS Arbeiten die Wasserdrüsen der Blätter genannt zu werden pflegen, gleichmäßige physiologische Befähigungen zur Ausscheidung von Salzen besitzen, ist nicht genauer bekannt, und es wäre erst sicherzustellen, ob wir es einfach mit Verdunstungsrückständen in den entstehenden Krusten zu tun haben, oder ob die Drüsen eine bestimmte auswählende Tätigkeit in Ausscheidung und Rückhaltung der verschiedenen Mineralstoffe entfalten. Dasjenige, was über den Sekretionsmechanismus der Hydathoden bekannt ist, findet sich kritisch in PFEFFERS Pflanzenphysiologie (I, 259, 2. Aufl.) dargestellt. Der Salzreichtum der ausgeschiedenen Flüssigkeit scheint in den meisten Fällen nur sehr gering zu sein, doch steht zu erwarten, daß die oben erwähnten Wüstenpflanzen und Halophyten höher konzentrierte Hydathodensekrete produzieren. Zu den Erscheinungen der Aschenstoffsekretion zählt aber auch das Vorkommen von Mineralstoffen im Kannensekrete von Insektivoren: Nepenthes, Cephalotus, Sarracenia. Nach VOELCKER[7]) liefert das Nepentheskannensekret 0,85—0,92 Proz. festen Rückstand, welcher sich auf organische und unverbrennliche Stoffe verteilt.

Aschenstoffsekretion fehlt auch im Tierreiche nicht, wovon die Kalkdrüsen der Regenwürmer ein bemerkenswertes Beispiel liefern.

---

1) VOLKENS, Flora d. ägypt.-arab. Wüste (1886); Ber. bot. Ges., Bd. V, p. 434 (1887); MARLOTH, ibid., p. 319. — 2) JOHS. SCHMIDT, zit. Flora 1904, p. 157; Flora, Bd. XCIII, p. 260 (1904). — 3) ARESCHOUG, Blattbau der Mangrovepflanzen, Stuttgart 1902; Bibl. bot., No. 52; Flora 1904, p. 155. — 4) M. v. MINDEN, Beiträge z. anat. u. physiol. Kenntn. Wasser sezernierender Organe, Stuttgart 1899; Bibl. bot., No. 46, p. 56. — 5) A. ANDRÉE, Ber. bot. Ges., Bd. III, p. 313 (1885). Auch BUCHENAU, ibid., Bd. I, p. 108 (1883). — 6) HABERLANDT, Physiol. Pflanzenanatomie, 3. Aufl., p. 430ff. (1904). — 7) A. VOELCKER, Journ. prakt. Chem., Bd. XLVIII, p. 245 (1849).

§ 5.

Zum Mineralstoffwechsel der Halophyten.

Der Einfluß des chlornatriumreichen Substrates in der Nähe des Seestrandes, wie an kochsalzreichen Lokalitäten des Binnenlandes, auf die Zusammensetzung der Asche zeigt sich nicht nur bei den Angehörigen der Strandflora, welche auf kochsalzarmem Boden sonst nicht gefunden werden, sondern auch bei Binnenlandpflanzen, welche der biologischen Gruppe der Salzpflanzen oder Halophyten nicht angehören. So zeigten Beta vulgaris und Solanum tuberosum, in unmittelbarer Nachbarschaft des Seestrandes erwachsen, vollständige Analogie in ihren Aschenstoffverhältnissen mit echten Halophyten:

	Reinasche	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisen	Phosphors.	Schwefelsäure	Chlor
				in Prozenten					
Beta vulgaris Wurzel, nahe dem Strand	6,72	11,21	56,4	3,35	2,69	0,65	5,00	6,04	15,29
" 50km vom Strand	5,39	18,40	43,97	7,53	3,23	1,30	7,57	3,06	12,30
Beta vulgaris Blätter, nahe dem Strand	12,81	7,10	41,89	12,27	1,59	0,71	4,78	5,81	21,39
" 20km vom Strand	11,64	6,70	39,95	21,70	0,81	0,55	3,71	7,01	16,61
Solanum tuberosum Knolle, am Strand	3,57	46,67	17,46	0,42	10,55	.	8,23	3,27	12,62
Solanum tuberosum Knolle, etwas entfernt hierv.	3,37	56,53	6,46	1,35	10,51	.	12,11	6,32	7,96
Crambe maritima, Blätt. (typ. Halophyte)	13,58	2,59	33,84	27,56	.	0,84	8,0	19,78	15,46
Aster Tripolium, Blätter	14,42	16,51	35,96	5,22	2,27	0,62	2,67	2,79	43,00
" " Stengel	8,28	11,81	37,92	4,60	2,29	1,16	1,64	1,86	49,90
Artemisia maritima	17,91	17,37	31,22	9,0	2,43	1,53	5,52	4,86	26,68

(Daten aus WOLFFS Zusammenstellungen.)

Die Anreicherung an Natron und Chlor zeigt sich übrigens selbst im Samennährgewebe, und für Plantago media wurde 22,96 Proz. Natron und 20,77 Proz. Chlor in der Asche, bei Strandexemplaren im Samen, gefunden.

Wahrscheinlich ist die Eigenart der Halophyten nur in der formativen Beeinflussung der Struktur der Vegetationsorgane durch den hohen Chlornatriumgehalt des Substrates zu suchen. Seit SCHIMPERS[1] grundlegenden Untersuchungen bezeichnet man die eigentümliche Organisation halophytischer Gewächse in treffender Weise als xerophytische Struktur, weil in ihr Einrichtungen zur Verminderung der Transpirationstätigkeit das maßgebende Moment sind. Diese Einrichtungen dienen hier der herrschenden Meinung zufolge dazu, um ein Überschwemmen des Organismus mit Salzen, vor allem Chloriden, möglichst zu vermeiden. Wir wissen aus verschiedenen Erfahrungen, die an Halophyten in kochsalzarmem Boden gewonnen sind[2], daß die Sukkulenz der Blätter und die sonstigen Xerophytencharaktere viel weniger ausgeprägt erscheinen, sobald der NaCl-Reichtum des Bodens gering ist. Das Gedeihen der Pflanzen ist aber im übrigen ein normales.

---

1) A. F. W. SCHIMPER, Indomalayische Strandflora, 1891; Pflanzengeographie auf physiol. Grundlage, 1898. Ferner: STAHL, Bot. Ztg., 1894; WARMING, Lehrb. d. ökolog. Pflanzengeogr., 1896; O. ROSENBERG, Transpir. der Halophyten. Kgl. Vetensk. Ak. Förh. Stockholm, 1897 (Sep.). — 2) Z. B. BATALIN, Bot. Centr., Bd. XXVII, p. 92 (1885); LESAGE, Rev. gén. Bot., Tome II (1890).

In § 4 wurde bereits erwähnt, daß die Halophyten in ihren Hydathoden Organe besitzen, mittelst welcher bis zu gewissem Grade eine Entfernung von Salzen aus dem Organismus bewerkstelligt werden kann. Daß die Chloride im Stoffwechsel der Halophyten „zersetzt“ werden und Chlor (durch die Wurzeln?) zur Abgabe kommt, während die Basen an organische Säuren gebunden werden, ist eine von DIELS[1]) in neuester Zeit aufgestellte, in jeder Hinsicht kaum glücklich zu nennende Hypothese, welcher übrigens nach BENECKES[2]) Nachprüfungen eine tatsächliche Basis vollständig abgeht.

§ 6.
Mineralstoffwechsel von Wasserpflanzen.

Untersuchungen über die in Wasserpflanzen vorkommenden Mineralstoffe wurden seit SCHULZ-FLEETH[3]) und anderen älteren Autoren öfters vorgenommen. Unser Interesse beanspruchen hier besonders die frei flottierend lebenden Formen. Soweit ersichtlich, weichen die Verhältnisse der frei schwimmenden submersen und mit Luftblättern versehenen Formen der phanerogamen Wasserpflanzen in bezug auf die Aschenstoffe nicht von denjenigen Verhältnissen ab, die wir bei festbewurzelten Formen finden. Analysenbeispiele:

	Reinasche	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisen	Phosphors.	Schwefelsäure	Kieselsäure	Chlor
					in Prozent					
1. Lemna trisulca	12,77	18,29	4,06	21,86	6,60	9,57	11,35	7,91	16,05	5,55
2. Stratiotes aloides	11,97	45,09	3,88	15,70	20,99	0,56	4,20	5,09	2,65	2,41
3. Elodea canadensis	19,22	18,83	6,58	21,17	4,65	12,75	8,86	2,39	20,62	5,54
4. Trapa natans	25,55	6,89	1,41	14,91	7,56	29,62	.	2,73	28,66	0,65
5. Posidonia caulini	10,90	5,70	2,50	38,60	17,8	0,3	0,6	9,0	3,7	—

Analyse 1 stammt von LIEBIG[4]), No. 2 von SCHULZ-FLEETH[3]), No. 3 von HOFFMEISTER[5]), No. 4 von GORUP BESANEZ[6]), No. 5 von CHANCEL[7]). Oft kehrt ein auffallend hoher Eisengehalt der Asche von Wassergewächsen wieder; in den Fruchtschalen von Trapa kann derselbe sogar gegen 70 Proz. der Reinasche betragen (GORUP BESANEZ). Doch ist noch durch weitere Untersuchungen festzustellen, wie häufig und wie regelmäßig ein hoher Eisengehalt bei Wasserpflanzen beobachtet werden kann. Da die resorbierende Berührungsfläche mit dem umgebenden Medium relativ bedeutend ist, und die terrestrischen süßen Gewässer oft nicht wenig Eisengehalt aufweisen, ist jedenfalls die Gelegenheit zur reichlicheren Aufnahme und Speicherung von Eisen nicht selten geboten. Die Resorption von Aschenstoffen ist bei Lemnaarten, Trianea bogotensis und anderen Fällen öfters experimentell untersucht worden, ohne daß Angaben vorliegen würden, welche auf besondere Verhältnisse bei den mit Wasserwurzeln versehenen Pflanzen schließen lassen. Die meisten Süßwasserpflanzen scheinen gegen steigenden Salzgehalt des Mediums ziemlich empfindlich zu sein, doch ist dies wohl nicht ohne Ausnahme, da BENECKE[8]) fand, daß Elodea auch in stark salzhaltigem Wasser gutes Gedeihen zeigte. Schwach saure Reaktion des Mediums pflegt die

1) L. DIELS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXII, p. 309 (1898). — 2) W. BENECKE, ibid., Bd. XXXVI, p. 179 (1901). — 3) C. SCHULTZ-FLEETH, Pogg. Ann., Bd. LXXXIV, p. 80 (1851). — 4) J. LIEBIG, Lieb. Ann., Bd. CVI (1858). — 5) W. HOFFMEISTER, Centr. Agrik.-Chem., 1879, p. 915. — 6) GORUP BESANEZ (1861), zit. bei WOLFF, Bd. I, p. 133. — 7) F. CHANCEL, Bull. soc. chim. (3), Tome XXI, p. 740 (1899). — 8) W. BENECKE, Bot. Ztg., 1898, Abt. I, p. 88.

phanerogamen Wasserpflanzen (wie die Algen) leicht zu schädigen. Leicht alkalische Reaktion übt nach den Erfahrungen BENECKES nicht den mindesten schädlichen Einfluß aus.

Viele submerse Phanerogamen (Elodea, Potamogeton, Ceratophyllum u. a.), sowie viele Algen (Characeen, Cladophora, Oedogonium u. a.) zeigen, unter natürlichen Verhältnissen gedeihend, häufig eine starke Inkrustation mit Kalk, die man nicht auf eine äußere im Wasser unabhängig von der Pflanze stattfindende Zersetzung der im Wasser gelösten sauren Carbonate zurückführen kann. Denn es bilden die abgetöteten Pflanzen diese Kalkkrusten nicht mehr aus. Auch die kalkhaltige, berieselte Felsen bewohnenden und inkrustierten Moose (Eucladium verticillatum, Trichostomum tophaceum, Pellia calycina u. a.) bilden nach UNGERS[1]) Feststellungen die Inkrustationen an toten Rasen nur viel schwächer aus, als an lebenden. Eine passive Inkrustation kommt daher nur viel weniger in Betracht als eine aktive Tätigkeit der lebenden Pflanzen. PRINGSHEIM[2]) hat gezeigt, daß die Entstehung von Ablagerungen von kristallinischem Calciumcarbonat an verschiedenen Versuchsobjekten in kalkhaltigem Wasser nur im Lichte bei kräftiger Kohlensäureassimilation erfolgt. Ob man nun aber das Recht hat, im Sinne älterer Anschauungen auch die natürlichen Kalkinkrustationen als Effekt einer Zerlegung der im Wasser gelösten sauren Kalkcarbonate durch Entziehung von CO_2 durch assimilierende Pflanzen zu erklären, erscheint fraglich. HASSACK[3]) konnte allerdings ebenfalls feststellen, daß nur bei kräftiger Kohlensäureassimilation die Kalkkrusten entstehen, doch ergab sich in diesen Untersuchungen, daß nicht allein saure Carbonate von Kalk, sondern auch Darreichung anderer Kalksalze ($CaSO_4$, $CaCl_2$, $Ca[NO_3]_2$, Ca-Acetat) den erwähnten Effekt hatten. Auch konnte eine Inkrustation bei Exposition von Zygnema und Spirogyra in kalkhaltigem Wasser bei heller Beleuchtung nie hervorgerufen werden, ebensowenig bei untergetauchten Blättern von Landpflanzen. Da nun HASSACK, und schon vorher KLEBS[4]) bei Chara und Oedogonium während der Assimilation eine Ausscheidung von Alkali mit Phenolphthalein, oder Zerlegung von Berlinerblauniederschlägen, welche vorher in die Zellwände eingelagert wurden, sicherstellen konnten, liegt es nahe, mit HASSACK eine Beziehung der Entstehung der Kalkinkrustationen zu einer Abscheidung von Alkalicarbonat anzunehmen. Doch ist auch an die von LOEW[5]) hervorgehobene Möglichkeit zu denken, daß es sich um kolloidal gelösten kohlensauren Kalk als Ausscheidungsprodukt handelt, welcher sich sodann an den Pflanzenteilen niederschlägt. Es ist jedoch weder sichergestellt, wie weit die beobachtete alkalische Sekretion assimilierender Wasserpflanzen verbreitet ist, noch ob dieser Enstehungsmechanismus der Kalkinkrusten ein allgemein vorkommender ist. LOHMANN[6]) fand die alkalische Sekretion auch bei der mit Kalk inkrustierten Pellia epiphylla auf.

1) UNGER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 1861, Bd. II, p. 509. — 2) PRINGSHEIM, Monatsber. Akad. Berlin, 16. Juni 1881; Jahrb. wiss. Bot., Bd. XIX, Heft 1 (1888). 3) C. HASSACK, Untersuch. bot. Inst. Tübingen, Bd. II, p. 465 (1887). — 4) G. KLEBS, Untersuch. bot. Inst. Tübingen, Bd. II, p. 340 (1886); HASSACK, l. c., p. 476. — 5) O. LOEW, Flora 1893, p. 419. Über Kalkinkrustation bei Potamogeton auch noch WIBEL u. ZACHARIAS, Ber. chem. Ges., Bd. V, p. 182 (1873). — 6) J. LOHMANN, Beihefte bot. Centr., Bd. XV, p. 229 (1903).

§ 7.
Mineralstoffwechsel phanerogamer Parasiten.

In der Zusammensetzung der Asche phanerogamer Parasiten treten Differenzen hervor, je nachdem die Pflanzen „Wurzelparasiten“, wie Thesium, Rhinanthus, Euphrasia und „Wasserparasiten“ (Loranthus, Viscum), oder Holoparasiten darstellen, wie die nicht Kohlensäure assimilierenden und nicht chlorophyllgrünen Formen der Balanophoraceen, Orobanche, Cuscuta etc. Die vorhandenen Untersuchungen sind noch recht lückenhaft. Von grünen Parasiten wurde Viscum album am häufigsten analytisch untersucht, schon von Erdmann, Fresenius und Will, Grandeau, Councler u. a.[1]) Es fiel den älteren Beobachtern vor allem auf, daß die Pflanze in der Zusammensetzung ihrer Asche vollkommen unabhängig ist von ihrem Wirt. Im übrigen unterscheidet sich die Viscumasche in ihrer Zusammensetzung von der Asche autotropher grüner Pflanzen nur wenig. Nach Grandeau und Councler ergab sich bei den Analysen:

	Wirtpflanze (befallener Ast)			Viscum auf:		
	Pappel	Robinia	Tanne	Pappel	Robinia	Tanne
Reinasche	3,037	2,063	1,609	3,461	2,132	3,139
P_2O_5	4,769	3,453	7,887	26,289	12,025	13,109
SO_3	1,490	0,784	2,798	2,088	2,741	3,353
SiO_2	5,813	11,773	2,033	4,791	6,413	1,219
CaO	66,467	75,038	67,429	32,555	45,392	27,133
MgO u. Mn_3O_4	8,196	2,511	7,124	9,213	6,723	12,194
Fe_2O_3	2,384	1,884	1,017	5,405	2,198	1,524
K_2O	6,557	2,354	8,396	16,093	15,903	30,791
Na_2O	2,682	0,471	2,033	2,038	2,585	Spur
Cl	1,639	1,726	1,272	1,474	2,017	„

Ferner in 1000 Teilen Trockensubstanz bei Viscum auf Kiefern (Councler)

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Mn_3O_4	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl	Reinasche
Kiefernzweig	1,613	0,278	9,665	0,478	0,095	0,140	0,599	0,513	0,119	.	13,500
Viscumstengel	16,706	0,560	11,848	3,465	0,172	0,276	6,241	3,306	0,522	.	43,096
Viscumblätter	33,324	1,306	19,172	3,698	0,065	0,430	8,864	5,807	8,443	.	81,109

Kritische Bemerkungen zu den Viscumanalysen hat Tubeuf[2]) geliefert. Jedenfalls darf man die Aschenstoffverhältnisse der Viscumpflanze mehr mit krautartigen Teilen autotropher Pflanzen vergleichen, als mit dem Mineralstoffgemisch in dem holzigen Zweige der Wirtspflanze. Von diesem Standpunkte aus erscheint aber der hohe Phosphorsäuregehalt und Kaligehalt von Viscum nicht unerwartet, und auch die Mengenverhältnisse von Kalk und Magnesia weichen, soweit bis jetzt ersichtlich, nicht sehr von den in Blättern und jungen Sprossen gefundenen ab, wenngleich es nicht ausgeschlossen ist, daß Viscum regelmäßig etwas mehr Magnesia im Verhältnis zum Kalk enthält, als es sonst bei assimilierenden Organen die Regel ist. In welcher Form Viscum die Aschenstoffe aus seiner Wirtspflanze bezieht, ist nicht be-

1) C. Erdmann, Lieb. Ann., Bd. XCIV, p. 254 (1855); Fresenius u. Will, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXVIII, p. 30; Reinsch (1861), zit. bei Wolff, Bd. I, p. 145; Leclerc, ibid., Bd. II, p. 102; H. Grandeau u. A. Bouton, Compt. rend., Tome LXXXIV, p. 129, 500 (1877); Councler, Bot. Centr., Bd. XL, p. 132 (1889). — 2) v. Tubeuf, Bot. Centr., Bd. XLI, p. 43 (1890).

kannt, und es bleibt auch noch zu untersuchen, wie weit der Bezug von Mineralstoffen aus dem Wirt durch direkte Darreichung geeigneter Aschenstoffnahrung zu ersetzen ist.

Die übrigen Hemiparasiten sind hinsichtlich ihrer Mineralstoffnahrung noch sehr wenig erforscht und von den meisten grünen Parasiten Aschenstoffanalysen überhaupt noch nicht vorgenommen. Über die Bedingungen des bei einigen hemiparasitischen Rhinanthaceen in autotropher Kultur leicht zu beobachtenden Eintrittes von Chlorose sind Angaben von HEINRICHER[1]) zu vergleichen. Erwähnt sei, daß DANIEL und THOMAS[2]) Chlorose auch bei „im Keimen" gepfropften Bohnen infolge Störung der Mineralstoffaufnahme beobachten konnten.

Von Holoparasiten wurden insbesondere Cuscutaarten öfters untersucht. KNOP[3]) fand in blühender Cuscuta europaea 6,43 Proz. Reinasche in der Trockensubstanz. Von der Asche waren 74,65 Proz. Kali, 2,49 Proz. Kalk, 3,11 Proz. MgO, 2,49 Proz. Eisen, 10,42 Proz. Phosphorsäure, 1,09 Proz. Schwefelsäure und 5,75 Proz. SiO_2. In Cuscuta Epithymum fand ZÖBL[4]) gleichfalls viel Kali (39,2 Proz.), Magnesia und Phosphorsäure (26,7 Proz.), aber wenig Kalk. Das allgemeine Bild der Zusammensetzung der Asche von Holoparasiten nähert sich überhaupt mehr den Verhältnissen bei Reservestoffbehältern und protoplasmareichen embryonalen Geweben. Auch für die Asche von Balanophora fand SUDA[5]) Armut an Kalk und relativ großen Reichtum an Magnesia: Aschengehalt war 7,81 Proz. der Trockensubstanz, der Gehalt der Asche an CaO war 0,129 Proz., an MgO 0,244 Proz. ASO[6]) konstatierte bei der parasitischen (oder saprophytischen?) Orchidee Gastrodia elata Bl., daß in oberirdischen und unterirdischen Teilen dieser Pflanze etwa gleichviel Kalk und Magnesia vorkommen, während sonst die CaO-Menge bedeutend bei grünen Pflanzen überwiegt.

Ob dies nur auf die geringere Entwicklung des Zellhautgerüstes zurückzuführen ist, oder ob, wie wahrscheinlich, noch andere wichtige Stoffwechselfunktionen mitbeteiligt sind, ist noch ungewiß.

Holosaprophyten sind hinsichtlich ihres Mineralstoffwechsels noch kaum untersucht. Unbekannt ist für die Holoparasiten ferner, in welcher Verbindungsform die einzelnen Aschenstoffe zur Resorption kommen und ob man in künstlicher Ernährung dieselben irgendwie ersetzen kann.

§ 8.

Die Mineralstoffe der Moose.

Zur Illustration, wie viel an Aschenstoffen in Laub- und Lebermoosen vorhanden ist, mögen nachfolgende Zahlen dienen. LOHMANN[7]) fand bei der Analyse von Lebermoosen bei Fegatella conica 7,8 Proz., Marchantia polymorpha 5,9 Proz., Pellia epiphylla mit Kalkinkrustation 48,7 Proz. (kalkfrei gedacht 9 Proz.), Metzgeria furcata 8,7 Proz. Mastigobryum trilobatum 3,0 Proz. Aschenbestandteile (Reinasche). In Prozenten der Reinasche waren vorhanden:

1) E. HEINRICHER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVII, p. 269 (1902). — 2) L. DANIEL u. V. THOMAS, Compt. rend., Tome CXXXV, p. 509 (1902). — 3) W. KNOP in WOLFF, Bd. I, p. 140 (1862). — 4) ZÖBL, Haberlandts wiss.-prakt. Untersuch., Bd. I, p. 183 (1875). — 5) T. SUDA, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. V (1902), p. 263. — 6) K. ASO, ibid., Vol. IV, p. 387 (1902). — 7) J. LOHMANN, Beihefte bot. Centr., Bd. XV, p. 229 (1903).

	$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	Mn_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	SO_3	Cl	SiO_2
Mastigobryum trilobatum	2,6	0,4	7,4	4,0	60,3	2,0	8,0	9,0	2,5	4,8
Fegatella conica	3,3	Spur	15,0	8,6	36,6	6,4	7,8	13,3	6,4	5,0
Marchantia polymorpha	2,2	„	22,4	10,8	34,3	2,7	8,3	10,5	6,1	3,3
Metzgeria furcata	9,2	„	13,4	4,9	24,7	1,8	5,0	8,8	4,6	27,3

Sphagna wurden öfters analysiert und bei WOLFF (I, 135) findet sich eine Anzahl älterer Analysen wiedergegeben; die meisten zeigen aber durch ihre hohen Kieselsäurezahlen an, daß wenig gereinigtes Material vorlag; zwei von WEBSKY stammende anscheinend bessere Analysen gaben folgende Zahlen für Sphagnum:

Reinasche	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisen	Phosphorsäure	Schwefels.	Kieselsäure	Chlor
2,88	17,72	8,57	13,9	6,94	19,28	5,55	6,03	12,16	5,70
3,00	23,58	11,21	1,14	7,79	6,10	6,33	6,56	15,84	6,32

Die erste Analyse bietet einen Fall der hier öfter vorkommenden Eisenablagerungen. Auch Tonerde und Mangan wurden in Sphagnen öfter konstatiert. WEBER und EBERMAYER[1]) fanden für einige Hypnaceen folgende Zahlen:

	Reinasche	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisen	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Kieselsäure
Hypnum Schreberi	2,32	30,01	2,91	14,4	7,72	8,21	12,38	6,84	14,79
Hylocomium splendens	3,05	28,60	8,75	15,9	9,56	2,10	20,21	5,91	7,11
„ triquetrum	3,92	18,25	2,34	21,0	7,20	7,42	13,51	3,93	23,00

Die Zahlen, welche TREFFNER[2]) für den Aschengehalt von verschiedenen Laubmoosen (Polytrichum, Sphagnum, Dicranum, Orthotrichum, Mnium, Funaria, Schistidium, Ceratodon, Climacium) angab, bewegen sich zwischen 1,9 und 6,39 Proz. des lufttrockenen Materials, stimmen also mit den übrigen Befunden überein; doch sind TREFFNERS Werte für Kieselsäure in manchen Fällen auffallend hoch gefunden worden. KOHL[3]) sowie LOHMANN l. c. führen höhere SiO_2-Werte als 12—15 Proz. auf Verunreinigungen zurück. CHURCH[4]) gab von Fontinalis antipyretica 2,82 Proz. Al_2O_3 und 24,53 Proz. Kieselsäure an.

Soweit dieses Tatsachenmaterial eine zusammenfassende Beurteilung zuläßt, ist der Aschengehalt der Moose meist niedrig, nur die blattartig entwickelten Thalli der Lebermoose geben analog den Laubblättern höherer Pflanzen größere Werte für den Mineralstoffgehalt. Der Kali- und Phosphorsäuregehalt wurde meist hoch gefunden; die thallösen Lebermoose zeigen auch in diesen Zahlen Ähnlichkeit mit Laubblättern. Der Magnesiagehalt scheint meist etwas höher zu sein im Verhältnis zum Kalkgehalt als bei Laubblättern. Kalkinkrustationen, Einlagerung von Eisen sind bei Moosen kein seltenes Vorkommnis.

Die Aschenstoffresorption ist bei Moosen noch nicht untersucht, obwohl die Protonemen z. B. in Kulturen auf reinem mit Säure gewaschenen Sande leicht einer experimentellen Untersuchung zugänglich wären[5]). Besonders die Kalk- und Magnesiumfrage wäre an diesem Material einer eingehenderen Bearbeitung würdig.

1) R. WEBER u. E. EBERMAYER (1876), zit. bei WOLFF, Bd. II, p. 110. — 2) E. TREFFNER, Dissert. Dorpat, 1881; Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 157, 191; Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 2252 (1881). — 3) KOHL, Kalksalze u. Kieselsäure in den Pflanzen (1889), p. 201. — 4) A. H. CHURCH, Proc. roy. soc. London, Vol. XLIV, p. 121 (1888). — 5) Einschlägige Versuche stellte P. BECQUEREL, Compt. r., Tome CXXXIX, p. 745 (1904), an.

§ 9.

Die Mineralstoffe der Farnpflanzen.

Obwohl sich die Pteridophyten in den Verhältnissen des Stoffwechsels größtenteils bereits vollständig den Phanerogamen angliedern, und daher eine gesonderte Besprechung ihres Mineralstoffwechsels nicht in jeder Hinsicht nötig ist, sind doch einige Besonderheiten und Befunde namhaft zu machen, die gerade die Farnpflanzen auszeichnen.

Zunächst das häufige und reichliche Vorkommen von Tonerde in der Asche, welches vor allem die Lycopodiaceen auszeichnet. Nach CHURCH[1]) fehlt Aluminiumgehalt den Selaginellaarten. Reichlich wird Al_2O_3 bei erdbewohnenden Lycopodiumarten gefunden: Lyc. alpinum enthält 33,5 Proz., clavatum 15,24 Proz., Selago 7,29 Proz., cernuum 16,09 Proz. der Reinasche an Tonerde. Von den epiphytischen Arten enthielt Lyc. Billardieri kein Aluminium, L. Phlegmaria 0,45 Proz. Von Phylloglossum, Tmesipteris, Isoetes ist noch nichts hierüber bekannt. Psilotum triquetrum und Marsilea enthalten Spuren; Salvinia natans 1,86 Proz. Von echten Farnen wies eine von CHURCH untersuchte neuseeländische Cyatheacee den höchsten Al-Gehalt mit 19,65 Proz. auf, eine Reihe anderer Farne enthielt eine kleine Menge Tonerde. LANGER[2]) wies auch in den Sporen von Lycopodium clavatum reichlich Aluminium (15,3 Proz. der Asche) nach. Bei Equiseten, Ophioglosseen wurde Tonerdegehalt vermißt. COUNCLER[3]) fand bei Lycop. annotinum 18,10 Proz., Al_2O_3; der höchste Wert (39,07 Proz.) ergab sich für L. chamaecyparissus (CHURCH).

Die Analysen von Lycopod. annotinum und Ophioglossum vulgatum durch COUNCLER ergaben auch Mangangehalt dieser Pflanzen

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Mn_3O_4	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	SiO_2
Lycopod. annotin.	37,29	1,49	8,54	6,35	4,00	1,35	6,52	12,56	3,52
Ophioglossum	64,10	3,53	14,65	4,60	0,47	0,19	3,44	5,44	3,58

Die Pteridophyten sind häufig durch Kieselsäureeinlagerungen in die Zellmembranen ausgezeichnet. Besonders auffällig und schon von den älteren Phytochemikern[4]) hervorgehoben, ist der Kieselsäurereichtum der Equisetaceen. Der Aschengehalt wird nicht besonders hoch gefunden: bei Equisetum arvense in den fertilen Sprossen mit 12,55 Proz., in den sterilen Sprossen mit 12,12 Proz. [STORER und LEWIS[5])]. Bei Equisetum maximum fand CHURCH 63 Proz. Kieselsäure in der Asche, doch scheinen nach Analysen von MARIANI[6]) zwischen den einzelnen Arten von Equisetum weitgehende Differenzen im Kieselsäuregehalte zu bestehen; bei E. Telmateja wurden 31,083 Proz., bei arvense 6,188 Proz. SiO_2 gefunden. Von sonstigen Kieselsäurezahlen ergaben sich folgende Werte [CHURCH, l. c., für Pteridium HORNBERGER[7])]:

---

1) A. H. CHURCH, Chem. News, 1874, p. 137; Journ. of Bot., 1875, p. 169. — 2) A. LANGER, Arch. Pharm., 1889, p. 241, 289. — 3) COUNCLER, Bot. Centr. Bd. XL, p. 97 (1889). — 4) Vgl. BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2), Tome XXXIX. p. 1 (1828); STRUVE, Journ. prakt. Chem., Bd. V, p. 450 (1835); ROSE, Pogg. Ann. Bd. LXXVI, p. 359 (1849); STRUVE, Lieb. Ann., Bd. XCVII, p. 349 (1856). — 5) F. STORER u. LEWIS, Centr. Agrik.-Chem., Bd. VIII, p. 73 (1879). — 6) MARIANI, Just bot. Jahresber., 1888, Bd. I, p. 58. — 7) HORNBERGER, Landw. Versuchstat. Bd. XXXII, p. 371 (1886)

Lycopodium alpinum	10,24 Proz.	Lycopodium cernuum	30,25 Proz.
„ clavatum	6,40 „	„ Billardieri	3,14 „
„ Selago	2,53 „	Ophioglossum vulgatum	5,32 „
Selaginella spinulosa	6,67 „	Salvinia natans	6,71 „
Psilotum triquetrum	3,77 „	Marsilea quadrifoliata	0,88 „
Cyathea serra	12,65 „	Pteridium aquilinum	49,85 „

Über die verkieselten Zellmembranen und Kieselkörper bei den echten Farnen (Marattiaceen) hat POIRAULT[1]) Mitteilungen gemacht. Ferner sind die Angaben von GIBSON[2]) über die Ablagerungen von Kieselsäure in der Rinde des Selaginellastämmchens zu vergleichen.

Auch Eiseneinlagerungen sind bei Equisetum den Analysen MARIANIS zufolge, welcher für die Asche von E. telmateja 23,4 Proz., von arvense 37,34 Proz. Eisengehalt angab, vorhanden. In den Lycopodiumsporen fand LANGER ebenfalls hohen Eisengehalt (18,41 Proz. der Asche). Die Verhältnisse des Eisengehaltes der Gefäßkryptogamen sind noch wenig verfolgt.

Zweiundsechzigstes Kapitel: **Der Mineralstoffwechsel der Algen.**

§ 1.
Aschenanalysen.

Obwohl schon in älteren Zeiten einzelne Algenformen von verschiedenen Forschern eingehenderen Analysen unterworfen wurden: BOUVIER[3]) untersuchte Corallina (1791), BRACONNOT[4]) 1813 Nostoc, GAULTIER DE CLAUBRY 1815 verschiedene Meeresalgen, MITSCHERLICH[5]) 1848 Conferven, und seither eine größere Reihe von Analysen über Süß- und Seewasseralgen vorliegen, so fehlt trotzdem eine größere von exakt physiologischen Gesichtspunkten geleitete Untersuchung über die Mineralstoffe der Algen. Müssen wir doch sogar darauf verzichten, die Zusammensetzung der Asche eines so viel gebrauchten Laboratoriumsobjektes, wie Spirogyra, aus der vorliegenden Literatur zu erfahren! Auch gewähren die letzten Fortschritte in der Reinzuchtmethode von Algen Gelegenheit, einzellige Formen hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung näher kennen zu lernen. Die Ausfüllung dieser Lücken gehört mit zu den wünschenswertesten Aufgaben, die ihrer Erledigung noch harren.

Soweit die vorliegenden Arbeiten erkennen lassen (es wurde nicht immer auf peinliche Reinigung und tadellose Konservierung des Materials geachtet, da meist rein praktische Interessen bei den Untersuchungen maßgebend waren), sind die meisten Algen reich an Aschenstoffen zu nennen, und die Menge an Mineralstoffen steigert sich in jenen Fällen, in denen starke Kalkinkrustation, Eiseneinlagerung, Verkieselung vor-

1) POIRAULT, Ann. sc. nat. (7), Tome XVIII, p. 113 (1893). — 2) GIBSON, Ann. of Bot., Vol. VII, p. 355 (1893). — 3) BOUVIER, Ann. de chim., Tome IX, p. 83 (1791). — 4) BRACONNOT, ibid., Tome LXXXVII, p. 237 (1813). — 5) MITSCHERLICH, Journ. prakt. Chem., Bd. XLIII, p. 158 (1848).

kommt, zu hohen Zahlen. Eine Auswahl von Analysen möge die nötigen Details für unsere Darlegung erbringen.

	Reinasche	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisen	Phosphorsäure	SO_3	SiO_2	Cl	J	Br
Ulva latissima	31,81	4,20	17,23	4,61	1,31	17,54	1,61	10,55	23,68	18,90	.	.
Enteromorpha compressa	47,80	10,34	22,17	19,22	3.24	0,90	3,65	22,99	5,11	16,27	.	.
,, intestinalis	27,05	7.14	20,85	16,59	3,34	0,78	2,18	27,87	10,25	14,19	.	.
Monostroma Grevillei	17,61	4.91	.	31,20	6,32	2,22	1,50	34,77	2,13	.	.	.
Cladophora glomerata	17,08	0,35	6,38	59,18	1,84	0,53	4,14	13,33	10,60	1,05	.	.
Vaucheria dichotoma												.
f. marina	38,39	4,88	14,64	5,69	1,83	14,34	4,82	8,49	25,39	16,36	.	.
Valonia utricularis	52,97	3,21	14,99	7,86	3,98	15,45	4,51	0,23	26,61	12,22	.	.
Chara foetida	31,33	0,85	0,44	95,35	0,99	0,07	0,54	0,42	1,22	0,16	.	.
Cladostephus verticillat.	28,25	4,46	.	22,80	.	10,00	1,37	21,13	10,00	.	.	.
Laminaria digitata	18,64	22,40	24,09	11,86	7,44	0,62	2,56	13,26	1,56	17,23	3,08	.
,, saccharina	7,56	12,91	21,86	22,08	14,49	1,06	2,12	23,89	.	0,53	0,95	.
Fucus vesiculosus	13,89	15,23	24,54	9,78	7,16	0,33	1,36	28,16	1,35	15,24	0,31	.
,, serratus	13,89	4,51	31,37	16,36	11,66	0,34	4,40	21,06	0,43	11,39	1,13	.
Ascophyllum nodosum	14,51	10,07	26,59	12,80	10,93	0,29	1,52	26,69	1,20	12,24	0,46	.
Cystoseira sp.	16,05	4,30	.	33,89	4,80	1,54	1,84	14,53	16,55	.	.	.
Halydris siliquosa	11,19	15,41	15,49	10,12	7,55	2,39	2,95	17,89	1,50	37,24	0,67	0,65
Sargassum vulgare	24,58	20,40	23,72	17,90	4,02	.	1,84	14,65	.	17,47	.	.
,, bacciferum	11,62	0,78	6,96	47,05	5,85	.	3,33	19,10	1,63	14,30	.	.
Padina pavonia	58,90	0,87	.	34,10	2,02	4,53	0,85	4,88	5,15	.	.	.
Ecklonia buccinalis	11,83	22,66	20,20	26,16	6,17	.	3,69	15,98	4,05	1,09	.	.
Durvillea utilis	.	12,57	28,73	14,89	0,87	.	2,61	20,65	.	19,68	.	.
Chondrus crispus	20,61	17,32	18,73	7,16	11,35	.	2,21	41,24	.	3,79	.	.
Iridaea edulis	9,86	23,42	16,93	20,46	?	.	13,01	30,54	3,15	8,84	.	.
Gracilaria confervoid.	24,06	3,94	26,37	6,25	2,0	14,96	4,61	7,61	14,60	23,53	.	.
,, armata	12,12	6,80	.	22,67	2,98	6,05	3,53	21,50	12,92	.	.	.
Delesseria sanguinea	11,61	14,90	23,17	4,35	6,46	.	2,36	44,18	.	4,58	.	.
Laurencia obtusa	42,60	1,63	.	40,90	2,67	2,68	1,37	8,88	4,26	.	.	.
Polysiphonia elongata	15,17	22,61	13,33	4,47	15,30	.	1,76	30,54	3,15	8,84	.	.
Ceramium rubrum	14,34	7,08	23,94	17,44	1,91	1,02	2,95	30,89	1,05	17,65	.	.
Furcellaria fastigiata	18,92	20,24	23,47	7,25	10,46	.	3,69	30,92	0,21	5,24	.	.
Lingora viscida	64,70	0,94	.	54,92	0,48	0,53	0,66	7,13	0,23	.	.	.

Zahlreiche Analysen sind bei WOLFF mitgeteilt, ferner in neuerer Zeit von J. A. MÜLLER[1]), über Fucus Analysen von GRIFFITHS[2]); Analysen verschiedener Algen gab auch SESTINI[3]). Käufliches Carraghen (Chondrus crispus) enthält nach JOLLES[4]) nur 1,59 Proz. Aschenstoffe. Untersuchungen verschiedener Entwicklungsstadien von Algen fehlen fast ganz. Bei WOLFF finden sich Analysen von Blatt und Stamm der Laminaria digitata im Frühling und Herbst mitgeteilt, welche nachstehende Veränderungen des Mineralstoffgehaltes mit dem Lebensalter und der Jahreszeit ergeben haben:

	Reinasche	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisen	Phosphors.	Schwefelsäure	SiO_2	Cl	J
Stengel, Frühling	35,10	34,11	12,09	5,45	12,91	0,53	2,06	8,56	1,42	28,35	1,1
,, Herbst	45,22	44,74	8,45	7,52	2,85	0,21	2,52	2,33	0,34	38,67	1,2
Blatt ,,	.	30,06	16,73	7,48	6,06	0,51	2,73	9,03	1,01	32,14	1,64

Viel läßt sich aus diesen Ergebnissen nicht machen.

Nähere Erörterungen verdienen die als Inkrustationen und Gerüstsubstanzen der Algen vorkommenden Mineralstoffe. Verkalkung der Zellwände ist eine bei Algen außerordentlich verbreitete Erscheinung, die nicht allein den höheren Formen eigen ist. So kommt „Imprägnierung“

1) J. A. MÜLLER, Ann. agron., Tome XX, p. 82 (1894). — 2) A. B. GRIFFITHS, Chem. News, Vol. XLVIII, p. 197 (1883); FRISBY, Amer. journ. pharm., Vol. LII, p. 434 (1880). — 3) F. SESTINI, Centr. Agrik.-Chem., 1878, p. 300. — 4) JOLLES, Just bot. Jahresber., 1896, Bd. II, p. 452.

der Zellmembranen mit kohlensaurem Kalk schon bei Peridineen vor [SCHILLING [1])]. Daß bei Cyanophyceen in warmen Quellen Kalkablagerungen gebildet werden, wodurch oft mächtige Kalksinterkomplexe entstehen, hat wohl F. COHN [2]) zuerst hervorgehoben. In Nordamerika (Yellowstone-Distrikt und andere Orte) wurden Nostocaceen, ferner Schizothrix calcicola, Gloeocapsa violacea und Synechococcus aeruginosus als Ursachen von Kalk- (und Kiesel-) Sinterbildungen erkannt [PENHALLOW, HARSHBARGER, TILDEN [3])]. Eine von COHN [4]) beobachtete Rivulariee (vielleicht Euactis calcivora A. Br.) löst im basalen Teile, mit welchem sie sich festsetzt, Kalkgestein auf, während im oberen Teile innerhalb der Gallertscheide kristallinische Kalkausscheidungen entstehen. Bei den in warmen Quellen lebenden Formen dürfte es sich wohl um Aragonitausscheidung handeln. MEIGEN [5]) hat in der Färbung feinzerriebenen Aragonites beim Kochen mit verdünntem Kobaltnitrat ein Mittel gefunden, um denselben von Kalkspat, der ungefärbt bleibt, leicht zu unterscheiden. Nach diesem Autor soll Aragonit bei Halimeda, Acetabularia, Galaxaura, Cymopolia gebildet werden, während Lithophyllum, Lithothamnion und Corallina Calcit produzieren. Vielleicht wird bei der Untersuchung auf Kalkablagerungen bei Algen auch die Eigenschaft von Kalksalzen Purpurinlösungen zu fällen, anwendbar sein, welche GRANDIS und MAININI [6]) für die Knochenuntersuchung angewendet haben. Sehr viele Forscher haben sich mit der Kalkinkrustation von Chara befaßt, die schon 1841 PAYEN [7]) näher untersuchte. Nach HANSTEIN [8]) findet ausnahmslos die Kalkanlagerung in den Interzellularräumen zwischen Rindenzellen und Achsenzelle allmählich statt. Bei Acetabularia mediterranea haben NÄGELI, DE BARY und STRASBURGER, dann besonders LEITGEB [9]), die intensive Kalkeinlagerung in die Zellmembran untersucht. Bekannt ist schließlich die intensive Kalkablagerung in der Zellhaut vieler Siphoneen: Halimeda, Neomeris und vieler anderer, und besonders der Florideen aus der Familie der Corallinaceen, welche in vielen geologischen Epochen Gesteine bildend auftraten, und auf welche zahlreiche Kalke, deren Struktur nicht mehr den Ursprung aus Kalkalgen verrät, genetisch zurückzuführen sind.

Die Lithothamniumarten besitzen übrigens einen so hohen Gehalt an Magnesium in ihren Ablagerungen, daß man sie direkt als Dolomit bildende Algen betrachten kann [HÖGBOM [10])]. Andere Kalkalgen scheiden weniger Magnesiumkarbonat aus. Doch zeigt die obenstehende Tabelle, daß auffällig hoher MgO-Gehalt in einer Reihe von Fällen beobachtet ist. HÖGBOM fand in einer Lithothamnionart von den Bermudasinseln 15 Proz. $MgCO_3$.

Sehr bemerkenswert ist ferner die Einlagerung von Eisenoxydhydrat in Zellmembranen und besonders in die Gallertscheiden vieler Algen. Auf das Vorkommen derselben weisen schon die hohen Eisenwerte in einzelnen der oben angeführten Analysen hin. Eiseneinlagerungen scheinen in

1) A. J. SCHILLING, Flora 1891, Heft 3. — 2) F. COHN, Schlesische Ges. Breslau, Bd. LXX, p. 77 (1893). — 3) PENHALLOW, Bot. Gaz., Tome XXI, p. 215 (1896); HARHSBERGER, Amer. journ. pharm., Vol. LXIX, p. 625 (1897); TILDEN, Bot. Gaz., Tome XXIV, p. 194 (1897). — 4) F. COHN, Schles. Ges., 1894, p. 19. — 5) W. MEIGEN, Centr. f. Mineralogie, 1901, p. 577; WYROUBOFF, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 629. — 6) GRANDIS u. MAININI, Centr. Physiol., 1900, p. 107. — 7) PAYEN, Compt. rend., Tome XIII, p. 799 (1841). — 8) J. HANSTEIN, Niederrhein. Ges. Bonn, 1872; Bot. Ztg., 1873, p. 694. — 9) NÄGELI, Neuere Algensysteme, p. 158; DE BARY, Bot. Ztg., 1877, p. 713; LEITGEB, Wien. Akad., Bd. XCVI, p. 13 (1888). — 10) HÖGBOM, Hedwigia 1894, p. (36).

allen Hauptgruppen der Algen vorzukommen. Die Zusammenstellungen bei MOLISCH[1]) zeigen, daß verschiedene Bacillariaceen, ferner Oscillariaarten, Closteriumarten, aber auch Euglenaceen [KLEBS[2])], ferner Valonien, Conferven, Cladophoren, Oedogonien hierher zählen. Für Conferva sind besonders die Angaben bei HANSTEIN[3]) zu vergleichen. Während bei Closterium, auch Cladophora, die Zellhaut selbst Sitz der Eiseneinlagerung ist, wird bei Trachelomonas, den Gallertstielen von Gomphonema, Conferva das Eisen in der Gallerthülle abgelagert; doch fand MOLISCH selbst im Zellinhalt mehrerer Algen Körnchen von Fe_3O_4. Manche Algen bilden die Eisenablagerung nur in eisenreichem Wasser, während andere auch in den eisenärmeren gewöhnlichen terrestrischen Gewässern die Einlagerungen zeigen. Ob die alkalische Sekretion, die HASSACK an Wasserpflanzen auffand, auch mit der Eisenablagerung in Beziehung steht, ist ungewiß. Tatsächlich lagern Oedogonium- und Cladophoraarten nicht nur leicht $CaCO_3$ ab, sondern auch Eisen, während Zygnema und Spirogyra niemals Ca und niemals Fe einlagern. Viele Kalkalgen bilden jedoch andererseits nie Eisenablagerungen. Die Gegenwart von Spuren von Silber, Kupfer, Blei in verschiedenen marinen Algen (Ulva, Fucus) konstatierten schon MALAGUTI, DUROCHER und SARZEAUD[4]). Diese Metalle sind in geringen Spuren in Seewasser enthalten und werden daraus von den Algen aufgenommen.

Ungemein augenfällig ist der hohe Schwefelsäuregehalt, welchen die Asche von vielen Meeresalgen aufweist. Für Süßwasseralgen liegen noch viel zu spärlich Erfahrungen vor, welche einen Vergleich diesbezüglich gestatten würden. Worauf diese reichliche Gegenwart von Schwefelsäure beruht, ist noch gänzlich unbekannt. CHURCH[5]) fand, daß käuflicher Chondrus crispus (Carraghen) mehr Schwefel enthält, als dessen Asche. Man weiß aber gegenwärtig noch nicht im mindesten, wie viel von dem nativ vorkommenden Schwefel Eiweißschwefel, Sulfatschwefel etc. ist. Nicht unmöglich ist es, daß oft reichlich Gips zu finden ist. Bisher kennt man jedoch nur bei verschiedenen Desmidiaceen durch FISCHERS[6]) Untersuchungen das Vorkommen von Gipskriställchen in Algenzellen, welche hier in Vakuolen eingeschlossen auftreten. Der intensive Schwefelwasserstoffgeruch faulender Meeresalgen könnte auch dahin deuten, daß Stoffe mit SH-Gruppen in größerer Menge zugegen sind. Ein sicherer Fall von Einlagerung von Schwefelkörnchen in Algenzellen ist durch HINZE[7]) bei einer Oscillariaart aus dem Golfe von Neapel beobachtet. Die von P. RICHTER[8]) in verschiedenen Wasserblüte bildenden Cyanophyceen als „Schwefelkörnchen" gedeuteten Gebilde, sind wie KLEBAHN[9]) und MOLISCH[10]) fanden, kein Schwefel. KLEBAHN hatte versucht, die rötlich gefärbten Inhaltskörperchen in den Zellen der erwähnten Planktonorganismen als Gasvakuolen zu deuten, doch ist dies nach den Untersuchungen von MOLISCH zumindest unsicher. Daß wir es in ihnen mit Schwebeeinrichtungen zu tun haben, hat auch MOLISCH nicht in Zweifel gezogen, wohl aber neuestens A. FISCHER[11]). Gegenwärtig ist die Natur der

1) H. MOLISCH, Die Pflanze in ihr. Bezieh. z. Eisen (1892), p. 12. — 2) KLEBS, Untersuch. bot. Inst. Tübingen, Bd. II, p. 383 (1887). — 3) J. HANSTEIN, Niederrhein. Ges. Bonn, 1878, p. 73. — 4) MALAGUTI, DUROCHER u. SARZEAUD, Compt. rend., Tome XXIX, p. 780 (1849); Ann. chim. phys. (3), Tome XXVIII, p. 129 (1850). — 5) A. H. CHURCH, Journ. of Bot., Vol. V, p. 71 (1876). — 6) A. FISCHER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XIV, p. 133 (1884). — 7) G. HINZE, Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 394 (1903). — 8) P. RICHTER, Forschungsber. biolog. Stat. Plön, 1894, p. 42. — 9) KLEBAHN, Flora 1895, p. 241; Forschungsber. Plön, 1896 u. 1897. — 10) H. MOLISCH, Bot. Ztg., 1903, Abt. I, p. 47. — 11) A. FISCHER, ib. 1905, Abt. I, p. 112.

Schwebekörperchen gänzlich unklar. Auch die als Schwebekörnchen beschriebenen Gebilde bei Oscillaria sind in ihrer phsyiologischen Bedeutung noch näher aufzuhellen.

Die Kieselsäure spielt bei den Algen eine wichtige Rolle als Bestandteil der Zellhaut. Schon 1834 hatte EHRENBERG[1]) bei den Bacillariaceen den Kieselsäuregehalt der Schalen sichergestellt. LADENBURGS[2]) Bemühungen, bei Pflanzen organische Siliciumverbindungen aufzufinden, sind erfolglos geblieben. Bezüglich der Diatomeen geht vielmehr die Ansicht von PFITZER und SCHÜTT[3]) dahin, daß Kieselsäure selbst oder ein Hydrat derselben in den Schalen abgelagert sei. Allerdings ist es nicht bekannt, ob nicht intermediär organische Kieselsäureverbindungen in der Zelle auftreten. Die oben erwähnten Kalksinter bildenden Cyanophyceen scheiden auch Kieselsinter aus, welche an heißen Quellen mächtige Ablagerungen bilden können. Bei den höheren Algen tritt die Kieselsäure in ihrer Beteiligung am Stoffwechsel wesentlich zurück.

Neben dem hohen Chlorgehalte der marinen Algen, welcher bis 38 Proz. der Asche betragen kann, ist das Vorkommen von mitunter nicht geringen Quantitäten Jod und Brom in diesen Organismen von Bedeutung. Im Jahre 1813 berichteten DESORMES und CLÉMENT[4]) über die Entdeckung des Jod als neuen Grundstoff im Seetang durch COURTOIS. Vielfach wurde behauptet, daß Jod nur in Meereskryptogamen, nicht aber im Seewasser selbst vorkomme[5]), und erst 1825 gelang es VAUQUELIN und LIEBIG[6]), das Jod auch in der unbelebten Natur, in Mineralquellen, nachzuweisen. Das Brom wurde 1826 durch BALARD[7]) sowohl in der Fucusasche, als im Seewasser zuerst aufgefunden. Das Jod wird im großen hauptsächlich aus Laminarien gewonnen. Nach GAUTIERS[8]) Untersuchungen ist in Fucus und Laminaria im Mittel 12 mg Jod auf 100 g frische Pflanzen und 60 mg auf 100 g trockene Pflanzen enthalten, unter Umständen scheint der Jodgehalt aber auch bedeutend größer zu sein[9]). Der Bromgehalt beträgt wohl selten mehr als 0,2 Proz. der Asche. GAUTIER fand Spuren von Jod (0,25 mg auf 100 g Trockensubstanz) auch in verschiedenen Süßwasseralgen auf. Zum Nachweise des Jod in Laminaria röstete FLÜCKIGER[10]) gepulvertes mit Bimsstein gemengtes Algenmaterial vorsichtig bis zur Verkohlung, extrahierte die Masse mit Wasser, säuerte das Wasserextrakt mit Eisenchlorid an, und schüttelte das Jod mit Schwefelkohlenstoff aus, der eine violette Lösung gibt. WEIS[11]) schlug vor, den eingetrockneten Algenextrakt mit Kalilauge und Salpeter zu schmelzen, wobei das Jod in Jodkalium übergeführt wird. Man kann nach RIEGLER[12]) dann das Jod mit Wasserstoff-

1) C. G. EHRENBERG, Pogg. Ann., Bd. XXXII, p. 574 (1834); Bd. XXXVIII, p. 213 (1836); Bd. XL, p. 636 (1837). — 2) A. LADENBURG, Ber. chem. Ges., Bd. V, p. 568 (1872). — 3) SCHÜTT, Biochem. Centr., Bd. VI, p. 257 (1886). — 4) DESORMES u. CLÉMENT, Schweigg. Journ., Bd. IX, p. 339 (1813). Ferner ACCUM, VAN MONS, Gilb. Ann., Bd. XLVI, p. 426; Bd. XLVIII, p. 5, 428 (1814); H. GAULTIER DE CLAUBRY, Ann. de chim., Tome XCIII, p. 75 (1815); KRÜGER, Schweigg. Journ., Bd. XXXII, p. 292 (1821); FAGERSTRÖM, Berzelius' Jahresber., Bd. IV, p. 210 (1825). — 5) Vgl. z. B. FYFE, Ann. chim. phys. (2), Tome XII, p. 405 (1819); BUSSY, Compt. rend., Tome XXX, p. 537 (1850). — 6) VAUQUELIN, Ann. chim. phys. (2), Tome XXIX, p. 99 (1825); LIEBIG, ibid., Tome XXXI, p. 335 (1826). — 7) BALARD, ibid., Tome XXXII, p. 337 (1826). — 8) A. GAUTIER, Compt. rend., Tome CXXIX, p. 189 (1899). — 9) Vgl. z. B. CUNIASSE, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 286. — 10) FLÜCKIGER, Arch. Pharm., Bd. XXV, p. 519 (1887). Vgl. auch die Probe von JONES, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, Ref. p. 53 (1884). — 11) E. WEIS, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 1158. — 12) E. RIEGLER, ibid., 1903, Bd. II, p. 772.

peroxyd freimachen. Für die quantitative Bestimmung von Jod in organischen Substanzen haben in neuerer Zeit SCHUYTEN[1]), BOURCET, sowie BAUBIGNY und CHAVANNE[2]) Methoden angegeben.

VAN ITALLIE[3]) nahm an, daß das Jod in den Algen wahrscheinlich in Form von Jodiden vorkommt. Doch machen es mehrfache Beobachtungen wahrscheinlich, daß organische Jodverbindungen zugegen sind [ESCHLE[4]), WEIS], und vielleicht kommen jodierte Eiweißstoffe, jodierte Aminosäuren vor, welche dem von HUNDESHAGEN[5]) aus Spongien angegebenen Proteid „Jodospongin" korrespondieren würden. GAUTIER[6]) sprach sogar die Meinung aus, daß im Seewasser selbst fast nur organisch gebundenes Jod vorkomme, welches aus den absterbenden marinen Organismen sich regeneriere. Sehr merkwürdig ist das Vorkommen von freiem Jod bei Bonnemaisonia asparagoides, welches nach GOLENKIN[7]) in den Vakuolen besonderer kleiner Zellen vorkommt, welche die Rinde jüngerer Sprosse und die Cystocarpien bedecken. Freies Jod ist aber auch als Sekret bei Käfern beobachtet worden[8]); der Fall von Bonnemaisonia steht also nicht vereinzelt da. Diese Floridee färbt Stärkekleister und damit geleimtes Papier blau.

§ 2.

Die Resorption von Mineralstoffen durch Algen.

Bei den submers lebenden Algenformen (nur solche sind bisher einschlägigen Untersuchungen unterworfen worden) werden die Mineralstoffe, wie die Nahrungsstoffe überhaupt, durch die ganze Körperoberfläche in das Innere der Zellen aufgenommen, und es ist bisher kein Fall bekannt geworden, in welchem eine Arbeitsteilung hinsichtlich der Ernährung vorliegen würde. Die Wurzeln (Rhizoiden) sind, soviel bekannt, ausschließlich Haftorgane, wenn es auch nicht unmöglich ist, daß an ihnen lokalisiert lösende Wirkungen auf das Substrat ausgeübt werden. Daß Kalkalgen mit ihrem festsitzenden Teil die Steine und Felsen, welchen sie anhaften, korrodieren, ist speziell für Euactis calcivora und Hydrocoleum calcilegum in den Schweizer Seen durch FOREL[9]) und später durch F. COHN[10]) näher ausgeführt worden. BORNET und FLAHAULT[11]) haben die Korrosion von Molluskenschalen durch Hyella caespitosa und Gomontia polyrrhiza näher beschrieben. Wahrscheinlich ist es nur der innige Kontakt mit dem Substrat, welcher diese Wirkungen vermittelt, die man im näheren auf Kohlensäureproduktion vermutlich beziehen kann: nicht aber eine spezifische Wirksamkeit der Haftorgane, welche den übrigen Teilen der Algen nicht zukommt.

Wie allenthalben, so entscheiden auch bei der Resorption der Mineralstoffe durch die Algenzelle die Eigenschaften der Plasmahaut

1) M. C. SCHUYTEN, Chemik.-Ztg., Bd. XIX, p. 1143 (1895); P. BOURCET, Compt. rend., Tome CXXVIII, p. 1120 (1899). — 2) H. BAUBIGNY u. G. CHAVANNE, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 1197 (1903). — 3) L. VAN ITALLIE, Arch. Pharm., Bd. CCXXVII, p. 1132 (1889). — 4) ESCHLE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXIII, p. 30 (1897). — 5) F. HUNDESHAGEN, Zeitschr. angew. Chem., 1895, p. 473. — 6) A. GAUTIER, Compt. rend., Tome CXXVIII, p. 1101 (1899). — 7) M. GOLENKIN, Bull. soc. nat. Moscou, 1894, p. 257. Auch D. ROBERTSON, Transact. hist. Soc. Glasgow, 1896, p. 172. — 8) Vgl. v. FÜRTH, Vergleich. chem Physiol. (1903), p. 364. — 9) FOREL, Bull. soc. vaudoise, Tome XVI, p. 173 (1879). — 10) F. COHN, Schles. Ges., 1893, p. 19; Bot. Centr., Bd. LXVIII, p. 318 (1896). — 11) BORNET u. FLAHAULT, Journ. de Bot., 1888.

über Aufnahme und Nichtaufnahme der gelösten Stoffe, und diese Eigenschaften sind nicht nur bei den einzelnen Arten spezifisch verschieden, sondern müssen a priori als mit den Lebensbedingungen variable Faktoren angesehen werden. Für Codium tomentosum hat NATHANSOHN[1]) von sehr allgemeinen Gesichtspunkten aus diese Verhältnisse dargelegt und experimentell erläutert. An der Beweiskraft seiner Schlußfolgerungen ändert auch der Umstand nichts, daß unvermeidliche Versuchsfehler aus der Nichtberücksichtigung des mit dem Außenmedium kommunizierenden Systems von Interzellularräumen unterlaufen, nachdem die Unterschiede in der Konzentration des Preßsaftes und der Konzentration der äußeren Salzlösung hinlänglich groß ausfallen. Wenn z. B. NATHANSOHN fand, daß bei Darreichung einer 1,4-proz. Chlornatriumlösung eine erhebliche Vermehrung der Chloridkonzentration des Zellsaftes nur bei gleichzeitiger Darreichung von 3-proz. oder 2-proz. $NaNO_3$-Lösung stattfand, nicht aber wenn die gleichzeitig gebotene Nitratlösung nur 1 Proz. war, so ist dies nur durch regulatorische Änderungen in der Wirksamkeit der Plasmahaut erklärlich. Auch sind die Gleichgewichte, welche sich bei Ersatz eines konzentrierten Außenmediums durch eine verdünntere Lösung bilden, durchaus nicht diejenigen, welche sich bei Anwendung einer Membran von konstanten osmotischen Eigenschaften herstellen. Wenn wir sehen, wie der gesamte Stoffaustausch von dem jeweiligen Zustande eines lebenden reizempfindlichen und leicht Schädigungen ausgesetzten Organs abhängt, werden wir es auch verständlich finden, daß die Anpassungsfähigkeit von Algen an Salzlösungen höherer und niederer Konzentration nicht vorher zu bestimmen ist, und in jeder Hinsicht ein verwickeltes Problem darstellt. A. RICHTER[2]) hat übrigens gezeigt, daß eine nicht geringe Anzahl von Süßwasseralgen: Cyanophyceen, Diatomeen und Chlorophyceen imstande ist, sich Kochsalzlösungen kleinerer und höherer Konzentration zu akkommodieren, darin zu wachsen und fortzupflanzen. Dabei erfolgen aber oft auffallende Gestaltänderungen als formative Reizwirkungen der gesteigerten Konzentration des äußeren Mediums. Höhere Algenformen sind im allgemeinen weniger zu diesen Anpassungen befähigt, als die niedriger organisierten Gruppen. Noch komplizierter wird die Sachlage, wenn wir an die Frage herantreten, worin die Schädigungen mariner Algen durch Aussüßen der Standortsgewässer oder bei Ersatz natürlichen Seewassers durch möglichst entsprechende Salzlösungen bestehen. Wie OLTMANNS[3]) dargelegt hat, ist es in der Natur der häufige Wechsel im Salzgehalte, welcher oft das Gedeihen der Algen behindert, und damit hängt es zusammen, daß in der Ostsee, woselbst der Salzgehalt weniger konstant ist, die Algen sich auf größere Tiefen zurückziehen, die weniger Wechsel im Salzgehalte erfahren, während dieselben Arten in der Nordsee bei gleichmäßigeren Bedingungen oberflächlich wachsen. Hier spielen nun nicht allein die osmotischen Reizwirkungen auf die Plasmahaut eine Rolle, sondern auch die für Algen noch wenig bekannten Reizwirkungen durch bestimmte Ionen, die sich zudem wahrscheinlich noch summieren oder gegenseitig aufheben können. Dies sind sämtlich Probleme, welche noch einer Bearbeitung harren.

1) A. NATHANSOHN, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVIII, p. 241 (1903). — 2) A. RICHTER, Flora 1892, p. 4; K. TECHET, Österr. Botan. Ztschr. 1904. — 3) F. OLTMANNS, Sitz.-Ber. Berlin. Akad., Bd. X, p. 193 (1891). Über Anpassung der Algen an Salzlösungen ferner auch FAMINTZIN, Mélang. biol., Tome VIII (1871), ferner die im folgenden zitierten Arbeiten von KLEBS, BENECKE, MOLISCH. A. ARTARI, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XL, p. 593 (1904).

Die Frage, welche Mineralstoffe die Algen unbedingt benötigen, und welche etwa durch andere in ihren Wirkungen ersetzt werden können, ist in neuerer Zeit erfolgreich durch mehrere Forscher in Angriff genommen worden. Gute Versuchsobjekte hat man in einer Reihe resistenter Süßwasseralgen, welche in wässerigen Nährlösungen leicht gedeihen, und voraussichtlich werden zur Lösung einzelner Fragen auch Agarkulturen mit Erfolg zu benutzen sein. Hier ist es meist nicht schwierig, mit Reinkulturen zu arbeiten. Gar nicht untersucht ist jedoch die Gesamtheit mariner Algen, bei denen die Schwierigkeiten, normale Kulturen zu erhalten, großenteils noch nicht überwunden sind. Bezüglich der Bedeutung der Alkalimetallsalze für die Algen sind die Untersuchungen noch kaum abgeschlossen. MOLISCH [1]) kultivierte Protococcus infusionum und Stichococcus bacillaris in möglichst kalifreien Nährlösungen und fand, daß man den Entgang des Kali in keiner Weise zu ersetzen vermag; die Kulturen gingen sämtlich ein. Natrium war unwirksam, Caesium verhinderte die Algenentwicklung ganz, und auch Rubidium wie Lithium waren schädlich. Damit stimmen im wesentlichen auch die Erfahrungen anderer Experimentatoren überein. BOKORNY [2]) beobachtete an Spirogyrazellen, welche an Kalimangel litten, auffällige Deformationen. KLEBS [3]) hält auf Grund seiner Erfahrungen das Kali für unentbehrlich und unersetzlich, und auch BENECKE [4]) wurde durch seine Versuchsergebnisse zur Annahme geführt, daß Kali unbedingt nötig sei. Nur einige Versuche mit Cyanophyceen lassen scheinbar die Möglichkeit offen, daß es Algen gibt, die keinen Unterschied zwischen Kali- und Natronsalzen machen; dies ist aber noch durch weitere Untersuchungen zu bestätigen. Während in älterer Zeit wohl allgemein angenommen wurde, daß Kalk für sämtliche Algen ein unentbehrlicher Nahrungsbestandteil sei, haben die wichtigen Feststellungen von MOLISCH [5]) für eine Reihe niederer Algentypen: Mikrothamnion Kützingianum, Stichococcus bacillaris, Protococcus, Ulothrix subtilis ergeben, daß diese Organismen in absolut kalkfreien Nährlösungen völlig normal gedeihen. BENECKE konnte für Hormidium nitens, welches vielleicht mit der von MOLISCH als Stichococcus bacillaris angewendeten Algenform identisch ist, ebenso aber für Chlamydomonas longistigma und verschiedene Protococcusformen dieses Resultat voll bestätigen. Auch WINOGRADSKY [6]) hatte in seinen Untersuchungen über Clostridium Pasteurianum wahrscheinlich kalkfreie Algenkulturen in Händen gehabt. Aus der Beobachtung von A. MEYER [7]), daß im Zellsafte der Valonia utricularis kein Kalk nachgewiesen werden kann, ist ein Rückschluß auf Entbehrlichkeit von Kalkverbindungen für diese Alge wohl noch nicht gestattet. Der Zellsaft gab 3,244 Proz. Trockenrückstand. Darin waren 0,118 $MgSO_4$, 0,022 Kaliphosphat, 0,146 K_2SO_4, 2,60 KCl, 0,12 NaCl, 0,238 organische Substanz. Das Meerwasser verhält sich zur Zellsaftkonzentration im Salpeterwert wie 3 : 2. Für Spirogyra und Vaucheria konnte jedoch MOLISCH diese Entbehrlichkeit der Darreichung von Kalk nicht konstatieren. Gleichzeitig berichtete auch BOKORNY [8]), daß Spirogyra, Zygnema

1) H. MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CV (I), p. 636 (1896). — 2) TH. BOKORNY, Biolog. Centr., Bd. XII, p. 321 (1892). — 3) G. KLEBS, Beding. d. Fortpflanz. b. einig. Pilzen u. Algen (1896). — 4) BENECKE, Bot. Ztg., 1898, Bd. I, p. 93. — 5) H. MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CIV (I), p. 783 (1895); M. ADJAROF, Rech. exp. sur la Phys. de quelqu. Algues vertes. Genève, 1905. — 6) WINOGRADSKY, Arch. scienc. biol. Pétersbourg, Tome III (1895). — 7) A. MEYER, Ber. bot. Ges., Bd. IX, p. 77 (1891). Vgl. auch A. HANSEN, Stoffbild. b. Meeresalgen; Mitteil. zoolog. Stat. Neapel, Bd. XI, p. 255 (1893). — 8) BOKORNY Bot. Centr., Bd. LXII, p. 1 (1895).

und Mesocarpus in kalkfreier Lösung eine Massenabnahme ihres Chlorophyllapparates eintreten lassen und eingehen. Ebenso bestätigten KLEBS und BENECKE die Notwendigkeit der Kalknahrung für die genannten höheren Algen. Nach MOLISCH kann Beigabe von Strontiumsalzen bei Spirogyra den Tod durch Kalkhunger wohl verzögern, aber nicht hindern. Auch LOEW[1]) hatte wohl diese Strontiumwirkung schon gesehen, und nach diesem Forscher sollen ebenso Barytsalze einige Zeit lang vertragen werden. Magnesiumsalze müssen nach den übereinstimmenden Angaben aller Forscher den Algennährlösungen unbedingt zugesetzt werden. In Mg-freier Kultur war keine einzige Algenform zum Wachstum zu bringen. BOKORNY sah als Folge des Magnesiummangels bei Conjugaten eine Schrumpfung des Zellkerns eintreten. Nach BENECKE sieht man jedoch in vielen Fällen die Folgen des Magnesiummangels erst sehr spät in Erscheinung treten.

Eisen hält MOLISCH für einen unentbehrlichen Nahrungsbestandteil, von dem allerdings nur sehr kleine Mengen nötig sind. Wenn auch diese Ansicht aus manchen Gründen wahrscheinlich ist, so läßt sich doch ein bindender Beweis derzeit hier ebensowenig erbringen, wie bei den Pilzen. Die Aufnahme von Eisensalzen in die Zelle hat ferner BOKORNY[2]) näher verfolgt. Sicher ist, daß Eisensalze auch bei verschiedenen Algen als chemische Wachstumsreize wirken; sowohl das zweiwertige, als das dreiwertige Fe-Ion ist wirksam. BENECKE sah diese Wirkungen nicht regelmäßig eintreten. ONO[3]) fand bei Hormidium nitens die beste Wirkung von $FeSO_4$ bei 0,0005 Proz., aber auch über 0,0126 Proz. bedingte noch einen größeren Ernteertrag als in den Kontrollversuchen. Auch andere Schwermetallsalze entfalten analoge Reizwirkungen. Für Zinksulfat fand ONO die optimale Wirkung bei 0,00006 Proz. bis 0,0003 Proz.; auch Nickelvitriol und Cobaltosulfat waren Reizmittel. Hingegen wirkte $CuSO_4$ nur bei Pilzen, nicht aber bei Algen als Wachstumsreiz. $HgCl_2$ war nur giftig. Reizmittel scheinen auch Lithiumnitrat, Fluornatrium (0,00003 Proz.), Arsenite und Arsenate zu sein. Arsenite sind nach LOEW[4]) giftiger als arsensaure Salze. Bor ist nach LOEW[5]) nicht sehr giftig. Die Aufnahme von Silber in Algenzellen haben LOEW und BOKORNY[6]) ausführlich nachgewiesen. Bei Darreichung sehr verdünnter und ganz schwach alkalischer Silberlösung wird in den Zellen fein verteiltes metallisches Silber niedergeschlagen. Den von den genannten Autoren an diese Erscheinung geknüpften weitgehenden Folgerungen vermag ich jedoch nicht beizutreten[7]).

Phosphorsäure ist nicht, wie BOUILHAC[8]) angegeben hatte, für niedere Algenformen erfolgreich mit Arsensäure zu ersetzen. Die Versuche von MOLISCH schließen diese Möglichkeit entschieden aus, und Phosphorsäure ist als ganz unentbehrlicher Nährstoff für alle Algenformen anzusehen. Fast gänzlich unbekannt ist die Resorption von Schwefelverbindungen durch Algen und deren Modalitäten. Man nimmt auf Grund der bisher erzielten (doch nicht näher zergliederten) Erfahrungen an, daß Sulfate für höhere Algen am günstigsten wirken. Ob dies allgemein gilt, weiß man aber nicht. Daß Schwefelverbindungen

---

1) O. LOEW, Flora 1892, p. 392. — 2) BOKORNY, Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 274 (1889). — 3) N. ONO, Journ. Coll. Scienc. Tokyo, Vol. XIII (I), p. 161 (1900). — 4) O. LOEW, Natürl. Syst. d. Giftwirk. (1893), p. 19. — 5) LOEW, Flora 1892, p. 374. — 6) LOEW u. BOKORNY, Bot. Centr., Bd. XXXVIII, p. 581 (1889); Bd. XXXIX, p. 369 (1889); Bd. XL, p. 161. — 7) PFEFFER, Flora 1889, p. 46. — 8) R. BOUILHAC, Compt. rend., Tome CXIX, p. 929 (1894).

ein unentbehrlicher Nahrungsbestandteil sind, dürfte kaum zu bezweifeln sein. Darreichung von Kieselsäure und Chlor ist nach MOLISCH und BENECKE entbehrlich für die bisher geprüften Arten. Über die Bedeutung von Jod und Brom für die Meeresalgen ist nichts bekannt. WYPLEL[1]) hat eine Reihe vergleichender Versuche über die Wirkung von halogenwasserstoffsauren Salzen auf Algenzellen angestellt, welche von modernen physikochemischen und physiologischen Gesichtspunkten geleitet, wieder aufzunehmen wären.

Das Verhalten von Algen gegen verschiedene Konzentrationen freier H- und OH-Ionen haben MOLISCH und BENECKE näher behandelt. Das gut untersuchte Hormidium nitens wächst gleich freudig in schwachsaurer und schwachalkalischer Lösung. In den vor Lichtzutritt nicht geschützten Wasserkulturen von Landpflanzen, welche man, wie bekannt, bei schwach saurer Reaktion hält, kann man das Gedeihen ähnlicher Algenformen beobachten. Spirogyra orbicularis Ktzg. wird nach MIGULA[2]) durch 0,05 Proz. freie Phosphorsäure zum Absterben gebracht. Vaucheria repens ist nach BENECKE leicht in saurer Nährlösung zu ziehen, während die nahe verwandte V. fluitans Klebs darin schnell abstirbt. Hier dürften manche unzureichend bekannte Anpassungsverhältnisse mitspielen. MOLISCH (l. c. 1896) hat mit Recht auf die Vorteile ganz schwach alkalischer Reaktion des Mediums hingewiesen, sowohl für Cyanophyceen wie für höhere Algen. Praktisch erreicht man die passende Konzentration an OH-Ionen durch Zusatz von K_2HPO_4 oder $CaCO_3$.

Dreiundsechzigstes Kapitel: **Die Mineralstoffe von Pollenkörnern.**

Hinsichtlich der Aschenstoffe schließen sich die Pollenzellen anderen reservestoffreichen Organen ziemlich genau an. Der Gesamtaschengehalt ist meist niedrig, die Asche reich an Phosphorsäure und Kali, auch Magnesia, arm aber an Kalk. Schon FOURCROY und VAUQUELIN[3]) wiesen 1803 im Blütenstaub der Dattelpalme Phosphorsäure und Magnesium nach, desgleichen BRACONNOT[4]) im Pollen von Typha latifolia.

Als Reinaschezahlen wurden gefunden für:

Pinus silvestris	3,3	Proz.	v. PLANTA, Landw. Versuchsstat., Bd. XXXII, p. 215 (1885).
„ „	5,5	„	K. KRESLING, Arch. Pharm., Bd. CCXXIX, p. 389 (1891); hiervon 2,5 Proz. mechanisch beigemengt.
Cupressus fragrans	3,70	„	A. H. CHURCH, Journ. of Bot., Vol. IV. p. 169 (1875).
Corylus Avellana	3,81	„	PLANTA, l. c. u. ibid., Vol. XXXI, p. 97 (1884).
Beta vulgaris	9,18	„	A. STIFT, Bot. Centr., Bd. LXV, p. 43;
	7,13	„	Bd. LXXXVIII, p. 105 (1901).

1) M. WYPLEL, Jahresber. Realgymnas. Waidhofen a. d. Thaya, 1893; Bot. Centr., Bd. CXII, p. 216 (1895). — 2) MIGULA, Dissert. Breslau, 1889; O. LOEW. Pflüg. Arch., 1883, p. 112. — 3) FOURCROY u. VAUQUELIN, Gilberts Ann., Bd. XV, p. 298 (1803). — 4) H. BRACONNOT, Ann. chim. phys. (2), Tome XLII, p. 91 (1829).

Die Asche des Kieferpollens enthält nach PRZYBYTEK und FAMINTZIN[1]):

35,23	Proz.	K_2O	5,3	Proz.	Fe_2O_3 und Al_2O_3
3,62	„	Na_2O	29,86	„	P_2O_5
7,00	„	MgO	14,83	„	SO_3
0,88	„	CaO	0,99	„	Cl und eine Spur Mangan.

Die Zahlen in Prozenten der Reinasche angegeben. Die Asche ist demnach zusammengesetzt wie diejenige eines typischen Speicherorganes.

Vierundsechzigstes Kapitel: Die Mineralstoffe von Früchten.

Der Einfluß, welchen die Befruchtung der Samenanlagen auf die Weiterentwicklung der Karpelle nimmt, äußert sich in sehr verschiedener Weise. In vielen Fällen hat er nur zur Folge, daß sich die Karpelle bis zu einem bestimmten Grade durch Wachstum vergrößern, und hierbei ihren normalen Entwicklungsgang als grünes, Kohlensäure assimilierendes Organ vollenden und zur Zeit der Samenreife einfach vertrocknen. So entstehen die Mehrzahl der Kapselfrüchte, die Hülsen der Leguminosen, die Schoten der Cruciferen etc. Die Karpelle erfüllen hier die Funktion eines Schutzorganes und dienen als assimilierendes Organ. Biochemisch kann man kaum Unterschiede von anderen Assimilationsorganen statuieren, und deswegen kann die Gruppe solcher Früchte als „assimilierende" vom Standpunkte der Stoffwechselphysiologie aus bezeichnet werden. In anderen Fällen hat der Befruchtungsreiz hinsichtlich der Weiterentwickelung der Karpelle zur Folge, daß das Gewebe derselben sehr massive, harte Zellwände ausbildet, holzig wird, sklerosiert. Die Zellen sterben bald ab und die Schale der reifen Frucht besteht aus einem aus toten Zellen mit stark verdickten Zellwänden zusammengesetzten Schutzorgan. Die Sklerosierung kann aber auch, wie bei den Steinfrüchten, nur bestimmte Gewebekomplexe der Karpelle betreffen. Hier tritt die Funktion als Assimilationsorgan bald in den Hintergrund und die Bedeutung als Schutzorgan ist hier die hervorragendste. Dies die Gruppe der „sklerosierten Früchte". Eine dritte Gruppe von Früchten weicht in ihrem Stoffwechsel von den erwähnten beiden Gruppen bedeutend ab. Das Gewebe der Karpelle ist wie bei den assimilierenden Früchten den größten Teil der Lebenszeit als Kohlensäure assimilierendes Gewebe tätig, vermehrt jedoch im Laufe der Zeit, besonders in den Endstadien der Reife, beträchtlich seinen Gehalt an Zucker, seltener tritt Fett als Speichermaterial auf, und die reifen Früchte stellen fleischige zuckerreiche Organe dar: „Speicherfrüchte". Das gespeicherte Material strömt zum großen Teile den reifenden Früchten aus den Laubblättern zu und wird zum Teil auch autochthon formiert. Bei der Banane sehen wir die unreifen Früchte äußerst reich an Stärke, welche schließlich verschwindet und einem reichlichen Vorrat an Zucker Platz macht. Bei der Olive tritt in den unreifen Früchten Mannit in großen Mengen auf, welcher in den späteren Stadien verschwindet und an dessen Stelle fettes Öl tritt. Diese

1) S. PRZYBYTEK u. FAMINTZIN, Journ. russ. physikal.-chem. Ges., 1885, Bd. I, p. 371; Ber. chem. Ges., Bd. XIX, p. 32 (1886).

Verhältnisse haben an verschiedenen Stellen des Buches ihre Würdigung gefunden und müssen nun auch hinsichtlich der Aschenstoffe eingehende Berücksichtigung erfahren. Die biochemische Bedeutung der so reichlichen Zuckerspeicherung in Früchten ist ziemlich unklar, und wir können nur einzelne biologische Momente, wie die Anlockung von Tieren im Dienste der Samenverbreitung, hierbei als mitwirkend erkennen, ohne ein Bild vom ganzen Zusammenhang dieser weit verbreiteten und wichtigen Lebenserscheinungen zu erhalten.

Assimilierende Früchte. Wie in Laubblättern, so pflegt auch in assimilierenden Früchten der Gehalt an Mineralstoffen ein ziemlich hoher zu sein. Aus dem vorhandenen Analysenmaterial seien folgende Zahlen hervorgehoben:

	Reinasche	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisen	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
Elettaria Cardamomum[1])	4,19	10,42	20,43	13,33	4,52	0,51	6,00	12,66	24,81	2,54
Piper nigrum[2])	·	5,10	·	35,12	9,54	2,22	29,34	3,24	·	·
„ longum[3])	7,15	·	·	·	·	·	·	·	·	·
Humulus Lupulus[4])	6,42	33,14	1,18	12,45	6,14	1,01	29,2	3,72	12,14	1,00
Illicium anisatum[5])	2,16	·	·	·	·	·	·	·	·	·
„ religiosum[5])	2,02	·	·	·	·	·	·	·	·	·
Anamirta cocculus[5])	5,20	·	·	·	·	·	·	·	·	·
Ceratonia siliqua	2,30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Gleditschia glabra	3,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Medicago lupulina[6])	13,44	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Rhamnus cathartica[5])	2,80	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Vicia Faba	5,06	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Lupinus luteus	2,16	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Aesculus Hippocastan.	5,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Hibiscus esculentus[7])	1,41	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Coriandrum sativum[8])	4,76	35,16	1,28	22,10	12,21	1,18	18,55	6,54	1,03	2,51
Foeniculum officinale[8])	7,09	31,96	2,38	19,54	14,03	2,12	16,47	9,98	0,87	3,41
Anethum graveolens[8])	6,31	31,61	2,11	26,51	7,45	1,96	17,32	6,72	2,50	4,88
Carum carvi[9])	5,33	26,31	6,54	18,04	8,27	3,57	24,29	5,39	4,98	3,10
Dipsacus Fullonum[9])	4,20	32,22	6,67	39,12	5,08	1,32	4,64	6,67	1,99	Spur
Capsicum annuum[10])	4,85	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Der Kali- und Kalkgehalt pflegt wie bei den Laubblättern hoch zu sein.

Die Veränderungen der Mineralstoffe während der Reife assimilierender Früchte sind noch nicht in genügender Zahl von analytischen Untersuchungen festgestellt worden. WOLFF[11]) fand bei der Analyse der Fruchtschale von Aesculus Hippocastanum:

	Asche	Kali	Kalk	Magnesia	Phosphors.	Schwefels.	Kieselsäure	Chlor
im unreifen Zustande	3,70	58,77	9,93	2,24	20,83	3,66	0,76	4,77
im reifen Zustande	5,50	75,91	8,81	1,14	5,28	1,01	0,57	9,72

Sklerosierte Früchte haben im reifen Zustande einen Aschengehalt und eine Zusammensetzung ihrer Asche, welche an die Verhältnisse des Holzkörpers des Stammes erinnern. Der Aschengehalt ist rela-

1) YARDLEY, Chem. News, 1899, p. 122. — 2) RÖTTGER, Jahresber. Agrik.-Chem., 1885, p. 107. — 3) A. WANGERIN, Chem. Centr., 1903, Bd. II, p. 214. — 4) F. FARSKY, Centr. Agrik.-Chem., Bd. XI, p. 427 (1882). — 5) WARNECKE, Pharm. Ztg., 1886, p. 536. — 6) A. PETERMANN, Centr. Agrik.-Chem., 1888, p. 430. — 7) A. ZEGA, Bot. Centr., Bd. LXXXVII, p. 292 (1901). — 8) E. v. WOLFF, Centr. Agrik.-Chem., 1880, p. 382. — 9) SESTINI, Just bot. Jahresber., 1888, Bd. I, p. 58. — 10) B. BITTÓ, Just bot. Jahresber., 1892, Bd. I, p. 433. — 11) E. WOLFF, Journ. prakt. Chem., Bd. XLIV, p. 385 (1848).

tiv klein und die Asche weist einen ansehnlichen Gehalt an Kalk auf. Auch Eisen, Kieselsäure sind mitunter reichlich zugegen.

Analysenbeispiele:

	Asche	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisen	Phosphorsäure	Schwefels.	Kieselsäure
Prunus domestica, Steinschale	0,26	21,69	7,69	28,06	3,77	2,32	27,29	6,61	2,57
Fagus silvatica	1,42	1,32	24,44	49,57	3,50	0,98	2,17	1,81	2,94
Olea europaea, Steinkern	1,84	60,1	6,60	7,45	0,37	0,81	16,74	3,27	—
Juglans regia	·	23,1	2,74	30,57	4,13	5,34	4,73	14,96	14,43
Alnus incana	2,58	32,33	2,33	34,44	7,74	2,11	16,17	2,20	1,83
„ glutinosa	1,71	28,98	1,07	29,28	11,68	4,72	14,07	4,00	5,38
Trapa natans	1,24	—	—	—	—	—	—	—	—

Speicherfrüchte haben in Quantität und Zusammensetzung der Asche, welche in den meisten Fällen reich an Kali und Phosphorsäure, aber arm an Kali ist, Ähnlichkeit mit den Samennährgeweben. Über die Menge der gesamten vorhandenen Aschenstoffe mögen nachfolgende Zahlenwerte Aufschluß geben.

	Proz. Asche	
Morus alba, Beerensaft	11,28	
Phoenix dactylifera, Fruchtfleisch	2,24	Jahresber., Agr.-Chem. 1895, p. 377.
Ficus carica	2,86	
Ribes Grossularia	3,39	
Pirus Malus im Mittel	0,31	
„ communis im Mittel	0,31	KÖNIG, Centr. Agrik.-Chem. 1880,
Prunus domestica „ „	0,71	p. 239.
„ Cerasus	2,20	
„ spinosa	1,58	
Mespilus germanica	3,27	BERSCH, Ldw. Versuchst., Bd. XLIV,
Fragaria vesca	3,40	p. 471 (1895).
Rubus Idaeus	0,56	SEYFFERT, Just. bot. Jahresb. 1879,
Vitis vinifera	1,21	Bd. I, p. 342.
Opuntia vulgaris	1,76	LIGHT, ibid. 1885, Bd. I, p. 84.
„ brasiliensis	1,43	HAMLET, ibid. 1890, Bd. I, p. 91.
Citrus Aurantium	3,08	
Vaccinium Vitis Idaea	0,15	
„ Myrtillus	2,87	BORGGREVE, ibid. 1886, Bd. I, p. 146.
Olea europaea	2,30	
Solanum Lycopersicum, Schale	0,03	BRIOSI und GIGLI.
„ „ Fleisch	0,97	
„ carolinense	6,55	KRAUSS, Amer. Journ. pharm., 1891,
Lonicera Xylosteum	6,62	p. 65.
Cucurbita Pepo, Fleisch	0,63 — 1,53	STORER u. LEWIS, Centr. Agrik.-
„ „ Rinde	1,02—1,50	Chem., 1879, p. 41.

Weitere Zahlen, zugleich mit Angaben über die prozentische Zusammensetzung der Asche von fleischigen Früchten bringt die nachstehende Tabelle[1]).

1) Lit. hierzu: WOLFF, Aschenanalysen; RICCIARDI, Just bot. Jahresber., 1885, Bd. I, p. 83 (Musa); MUNRO, ibid., 1885, Bd. I, p. 79 (Fragaria); COLBY, ibid., 1894, Bd. I, p. 392 (Prunus); HILGER, Landw. Versuchstat., Bd. XXIII, p. 451 (1879) (Vitis); BORGGREVE, Just, 1886, Bd. I, p. 146 (Vaccinium); WITTMANN, Chem. Centr., 1904, Bd. I, p. 820 (Rosa).

	Asche	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisen	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
Ananas sativus	0,95	45,23	6,75	6,13	9,79	—	23,18	3,06	5,77	Spur
Musa sapientum	·	28,36	26,27	18,91	9,21	1,46	1,30	6,75	5,93	2,69
Ficus Carica	·	32,23	19,63	24,57	—	—	13,47	7,12	2,34	0,83
Morus alba	·	49,97	9,02	12,15	8,80	1,55	5,46	·	4,02	10,75
Ribes rubrum	0,41	49,67	·	19,76	6,49	1,26	22,82	·	·	·
„ Grossularia	·	38,65	9,92	12,20	5,85	4,56	19,68	5,89	2,58	0,75
Rosa canina	2,43	23,53	2,40	26,78	7,73	0,52	9,37	3,65	0,67	0,30
Rubus fruticosus	·	51,62	·	17,22	5,30	1,42	24,63	·	·	·
Fragaria vesca	0,43	41,40	1,29	12,21	2,93	·	11,70	3,88	·	·
Prunus cerasus	·	51,85	2,19	7,47	5,46	1,98	15,97	5,09	9,04	1,35
„ domestica	·	54,59	9,05	4,86	4,69	2,54	17,70	3,23	3,15	0,38
„ spinosa	·	45,98	5,66	12,65	8,17	1,19	13,83	2,37	9,22	0,40
„ Armeniaca	·	59,36	—	—	—	—	13,09	—	—	—
Pirus Malus	·	35,68	26,09	4,08	8,75	1,40	13,53	6,09	4,32	·
„ communis	·	54,69	8,52	7,98	5,22	1,04	15,20	5,69	1,49	·
Citrus Aurantium	·	36,42	13,47	24,52	8,06	0,46	11,07	3,74	0,44	2,35
Vitis vinifera	1,52	33,04	·	8,55	2,61	1,04	21,08	4,54	1,00	·
„ „	1,14	34,67	·	11,00	1,42	0,45	19,72	4,19	0,45	·
„ „	2,36	48,46	·	7,33	3,75	0,10	7,36	4,89	1,71	·
Olea europaea	·	81,93	7,53	7,45	0,18	0,72	1,33	0,05	0,65	0,16
Vaccinium Myrtillus	·	57,11	5,16	7,96	6,11	1,12	17,38	3,11	0,89	—

Über Vorkommen kleiner Mengen von Borsäure in verschiedenen Obstsorten hat HOTTER[1]) Mitteilung gemacht.

Nach Versuchen von VILLE[2]) scheint Bespritzen junger Äpfel und Birnen mit 2 Proz. Eisenvitriollösung frühere Reife und bedeutendere Fruchtgröße hervorzurufen, also einen chemischen Wachstumsreiz zu bilden. Sehr zweifelhaft sind die Angaben von JENSCH[3]), wonach reichliche Aufnahme von $CaCl_2$ bei Rubus Idaeus Ausbildung größerer Früchte hervorgerufen hätte.

Während der Fruchtreife nimmt der Gesamtaschengehalt ab, ähnlich wie es bei der Samenreifung geschieht. So fand OMEIS[4]) bei Heidelbeeren

am	9. Juni	25. Juni		7. Juli	12. Juli
	Beeren grün	Beginn der Rotfärbung	Rote Früchte	Übergang in Blau	Reife Beeren
Asche in der Trockensubstanz	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Proz.
	0,72	0,74	0,52	0,54	0,38

Instruktiv sind die Untersuchungen von NEUBAUER[5]) und AMTHOR[6]) an reifenden Traubenbeeren, in denen außer der Abnahme an Gesamtasche im prozentischen Verhältnisse der Trockensubstanz die Zunahme des prozentischen Phosphorsäuregehaltes in der Asche deutlich hervortritt. Nach Analysen von AMTHOR enthielten 100 g Most:

am	10. August	22. August	4. September
	(beginnende Reife und Weichwerden der Beeren)	(fast völlige Reife)	(gänzliche Reife)
Phosphorsäure	0,0740	0,0656	0,0520
Gesamtasche	0,7104	0,6240	0,5100
Verhältnis P_2O_5 : Asche	1 : 9,60	1 : 9,51	1 : 9,80

1) E. HOTTER, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 393. — 2) A. VILLE, Just bot. Jahresber., 1888, Bd. I, p. 14. — 3) JENSCH, Zeitschr. angew. Chem., 1894, p. 111. — 4) TH. OMEIS, Just bot. Jahresber., 1889, Bd. I, p. 30. — 5) C. NEUBAUER, Annal. Önolog., Bd. IV, p. 490 (1876). — 6) C. AMTHOR, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VI, p. 227 (1882).

AMTHOR [1]) lieferte weitere Angaben über die Verhältnisse der Aschenstoffe während der Reifung von Kirschen und Johannisbeeren. Die Änderungen des Aschengehaltes in Prozenten der Trockensubstanz während des Reifens der Kirschen gehen aus der nachstehenden Tabelle hervor:

Asche in am	19. V.	23. V.	27. V.	31. V.	4. VI.	13. VI.	20. VI.	23. VI.	29. VI.
Stielen	5.57	4,96	5,89	5,68	6,70	6,45	6,14	6,36	6,43
Kirschen	4,31	4,83	3,89	3,80	4,04	3,59	3,10	—	2,95
Kernen	6,13	6,12	6,87	7,44	6,80	5,17	3,94	3,67	3,41
Fleisch + Steinschale	4.43	4,33	3,82	3,63	3,86	3,47	2.96	—	2,9
Steinschale	—	—	—	—	—	—	0,18	0,21	0,17

In ähnlichem Gange nimmt der Prozentsatz der Asche in den Früchten an Phosphorsäure zu.

Für Johannisbeeren ergab sich in Prozenten der Trockensubstanz:

an am	3. VI.	11. VI.	23. VI.	13. VII.	7. VIII.
Asche	4,77	4,72	4,52	4,4	4,07
P_2O_5	1,12	1,08	0,96	0,89	0,88
SO_3	0,15	0,198	0,24	0,17	0,18

Dabei nahm die Trockensubstanz bei Kirschen in folgendem Verhältnisse zu:

in am	19. V.	23. V.	27. V.	31. V.	4. VI.	13. VI.	20. VI.	23. VI.	29. VI.
Kirschen	12,13	13,37	16,0	20,02	23,78	21.76	16,08	—	16,55
Kerne	8,13	7,81	8,0	8,96	13,38	20,09	42,83	49,25	60,45
Fleisch + Steinschale	13,61	15,16	18,39	21,6	24,03	22,54	15,52	—	15,19
Steinschale	—	—	—	—	—	—	—	86,33	87,42

Bei Johannisbeeren Trockensubstanzprozente:

3. VI.	11. VI.	23. VI.	13. VII.	7. VIII.
13,31	13,2	13,0	13,18	15,43

Fünfundsechzigstes Kapitel: Der Mineralstoffwechsel der Wurzeln.

§ 1.

Allgemeines. Die in den Wurzelgeweben vorkommenden Aschenstoffe.

Von den ersten Jugendstadien an bis zur gänzlichen Einstellung der weiteren Entwicklung durchlaufen die Wurzeln der Phanerogamen eine Reihe von Lebensperioden, die sowohl scharf morphologisch charakterisiert sind, als auch gleichzeitig wichtige Funktionsänderungen be-

1) AMTHOR, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. VII, p. 197 (1883).

deuten. An dem vollentwickelten Wurzelsystem lassen sich alle diese Epochen im Leben der Wurzel in den verschiedenen Teilen der Wurzeläste gleichzeitig beobachten. Die Wurzelspitze mit ihren embryonalen Geweben ist Sitz der Wahrnehmung für die verschiedenen Richtungsreize, welche Schwerkraft, Feuchtigkeit, auch etwa einseitig einfallendes Licht, mechanische Reizung auf die Wurzel ausüben. Mit Erreichung der nächstälteren Stadien, welche den Kulminationspunkt des Längenwachstums bedeuten und die vorderen 4—5 mm der Wurzeln einzunehmen pflegen, tritt die Wurzel aus dem Stadium des reizperzeptorischen Organs in das folgende Stadium, die Wachstumsperiode. Die Wurzelspitze hat überdies als wichtige Funktion die Ausbildung der Wurzelhaube, deren äußersten Zellen sich fortdauernd abschülfernd den Kanal, in welchem sich die Wurzel zwischen den Bodenpartikelchen fortschiebt, mit einer schlüpfrigen Auskleidung versehen und daher als Gleitmechanismus dienen. Die Wachstumszone ist bei den Wurzeln relativ stark vorgeschoben und auf eine sehr kurze Strecke zusammengedrängt, wodurch die Wirkung und Kraft beim Vordringen im Boden vorteilhaft zum Angriff kommt. In ihren zwei ersten Lebensstadien haben die Wurzelgewebe noch wenig mit der den Wurzeln obliegenden Ernährungsfunktion, der Resorption des Bodenwassers mit den darin gelösten Mineralstoffen, zu tun. Erst die dritte Periode, welche mit der Entwicklung der Wurzelhaare einsetzt, ist als „Resorptionsperiode“ charakterisiert. Durch die Ausbildung der zahlreichen Wurzelhaare, welche sich an die Bodenteilchen eng anschmiegend und diese umschließend, die Wurzel im Boden fest verankern und die nötige große Oberfläche zur ausgiebigen Resorptionstätigkeit schaffen, ist das Organ nun imstande, der Ernährungstätigkeit in erster Linie zu dienen. An den Wurzelästen nimmt diese Strecke mit ihrem dichten Haarkleide mehrere Centimeter der Längenausdehnung der Wurzeln ein. Weiterhin sterben die Haare successive ab, die Epidermiszellen werden durch eine schützende Korkschicht ersetzt, die Wurzel tritt in ein Stadium des Dickenwachstums ein und hört auf, als resorbierendes Organ tätig zu sein: sie dient fortan als Organ der Wasserleitung und vermittelt in dieser vierten und letzten Periode ihres Lebens die Leitung der aufgenommenen verdünnten Bodenlösung gegen den Stamm hin, und versorgt andererseits die jüngeren Wurzelteile durch die in den oberirdischen Teilen gebildeten nach abwärts zu leitenden Baustoffe. Selbstverständlich drückt sich in der Zusammensetzung der Asche jüngerer und älterer Wurzelpartien bis zu einem gewissen Grade die fortschreitende Umbildung der Gewebe aus. Die jüngsten Teile entsprechen in ihrem Reichtum an Kali und Phosphorsäure dem Charakter protoplasmareicher Organe, während die älteren Teile höheren Aschengehalt aufweisen und den Kalkgehalt der Asche bedeutend ansteigen lassen. Spezifische Eigenheiten in der Menge und Zusammensetzung der Wurzelasche lassen sich weiter nicht feststellen.

Dies läßt sich ohne weiteres den vorliegenden Analysen jüngerer und älterer Wurzeln entnehmen. In methodischer Hinsicht ist zu bemerken, daß es unmöglich ist, Bodenwurzeln von den anhaftenden Erdpartikeln so weit zu befreien, als daß nicht ein sehr erheblicher Teil der Asche aus Kieselsäure bestände. Wasserkulturen liefern hingegen das Material in beliebiger Reinheit.

Analysenbeispiele:

	Asche	Kali	Natron	Kalk	MgO	Eisen	Phosphors.	SO_3	SiO_2	Cl
Avena sativa in Wasserkultur [BEYER, Landw. Versuchst., Bd. XI, p. 262 (1869)]	6,21	22,85	10,67	15,15	7,20	3,12	11,84	7,61	9,15	.
Zea Mays in Wasserkultur (WOLFF, Landw. Versuchst., Bd. VIII, p. 189)	10,14	35,0	.	13,0	1,8	5,2	23,5	10,1	1,9	13,1
Secale cereale, Wurzelsystem (WOLFF, Aschenanalysen, Bd. I, p. 16) 8. Mai	14,78	10,52	2,95	11,32	5,65	.	6,93	4,38	57,06	1,53
15. „	10,46	13,15	4,20	12,27	6,32	.	12,52	7,09	43,91	0,69
28. „	14,23	10,67	4,51	8,76	4,92	.	6,08	7,42	57,63	.
10. Juli	13,78	7,88	7,88	11,86	6,16	.	6,53	3,70	62,64	.
Hordeum vulgare, Wurzelsyst. [FITTBOGEN, Land. Versuchst., Bd. XIII, p. 81 (1871)] 22. Mai	24,57	11,48	5,91	32,53	5,37	2,64	9,82	0,71	29,43	2,51
2. Juni	9,45	9,51	6,56	37,25	4,15	2,46	9,24	0,66	29,72	2,34
16. „	6,73	9,47	7,52	35,37	2,80	2,79	7,7	0,43	32,33	1,86
24. „	6,80	8,49	5,66	32,64	2,08	4,24	5,19	0,76	38,15	2,06
16. Juli	6,89	5,12	5,68	41,92	2,15	4,88	5,03	0,65	31,44	2,25
Fagopyrum, Wasserkultur [NOBBE, L. Vst., Bd. XIII, p. 321 (1871)]	6,84	17,07	1,44	15,83	3,62	28,98	26,69	1,2	.	6,67
Pisum sativum [WEBER, ib., Bd. XVIII, p. 18 (1875)]	14,27	37,2	1,43	17,01	11,37	1,18	13,78	16,23	1,80	.
Trifolium pratense	8,41	10,42	7,17	17,45	5,71	4,23	10,92	6,85	36,25	1,36
(WOLFF, Bd. I, p. 67) 13. Mai	11,64	17,37	3,96	13,53	10,83	.	6,83	16,23	28,42	3,66
28. „	9,46	14,79	3,78	14,71	11,39	.	8,87	15,78	29,27	1,83
5. Juni	9,99	16,35	5,01	15,56	6,41	.	9,94	14,30	31,3	1,48
15. Juli	9,09	10,51	9,34	16,61	5,38	.	13,00	12,95	30,93	1,63
Primula farinosa (WOLFF, Bd. I, p. 143)	8,37	2,51	21,1	25,86	4,79	1,24	3,87	2,69	30,16	3,57
Dianthus caryophyllus	5,64	23,33	1,16	45,26	4,43	3,83	11,22	2,59	5,34	0,36
Rosa centifolia [Alte Wurzeln: ANDREASCH, Journ. prakt. Ch., Bd. XVIII, p. 204 (1879)]	2,04	13,45	4,20	40,88	7,15	2,86	29,14	1,95	0,21	0,21

Hedera Helix, alte Wurzel, enthielt in einer von BLOCK [1]) ausgeführten Analyse 6,34 Proz. Asche. Hiervon war 8,413 K_2O, 0,413 Na_2O, 42,746 CaO, 2,445 MgO, 0,546 Fe_2O_3, 0,094 Mn_3O_4, 0,371 Al_2O_3, 0,575 HCl, 1,915 SO_3 und 3,458 P_2O_5.

Aschenanalysen von Lupinuswurzelknöllchen (Wasserkultur) führte TROSCHKE [2]) aus. Er fand in den Knöllchen 7,51 Proz., in den Wurzeln selbst 4,07 Proz. der Trockensubstanz an Mineralstoffen. Im Vereine mit dem hohen Rohproteingehalt der Knöllchen (45,31 Proz. zu 7,06 Proz. in den Wurzeln) und Eiweißgehalt (31,59 Proz. in Knöllchen; 5,02 Proz. in Wurzeln) ist der hohe Gehalt an Phosphorsäure, der höhere Kaligehalt, der geringere Kalkgehalt in den Knöllchen von Wichtigkeit.

	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Eisen	Phosphorsäure	Schwefelsäure	Kieselsäure	Chlor	Mangan
Knöllchen	16,90	25,87	10,03	10,82	1,82	16,19	11,74	3,11	4,45	0,69
Wurzeln	12,80	24,11	11,23	11,61	0,34	8,84	24,27	3,28	3,48	0,68

Wieviel hiervon auf Rechnung der Bakterienleiber in den Knöllchen zu setzen ist, bleibt unbestimmt.

1) H. BLOCK, Arch. Pharm., Bd. CCXXVI, p. 953 (1888). — 2) TROSCHKE, Just bot. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 60.

§ 2.

Die Resorption von Mineralstoffen durch die Wurzeln. Allgemeine Erfahrungen.

Es gehört unter die Reihe der unvergänglichen Verdienste von Th. de Saussure[1]), volle Klarheit darin geschaffen zu haben, daß für die Ernährung der Landpflanzen keine andere Quelle der Mineralstoffzufuhr besteht, als die Vorräte, welche im Boden geboten sind, und welche von den Wurzeln aufgenommen und zugeführt werden; daß aber auch alle in den Pflanzen vorhandenen unverbrennlichen Bestandteile aus dem Erdsubstrate stammen und man keine anderen Aschenstoffe in den Pflanzen findet, als diejenigen, welche dem Boden entnommen werden konnten. Saussure war wohl der erste Forscher, welcher mit Nachdruck die Mineralstoffe als lebensnotwendige Bestandteile des Pflanzenkörpers bezeichnete. Saussure erkannte schließlich auch, daß die Pflanze als lebender Organismus eine ihrem Bedürfnis entsprechende quantitative Auswahl unter den Aschenstoffen des Bodens trifft, und dieselben in einem anderen Verhältnisse aufnimmt, als sie in der Bodenlösung enthalten sind.

Unserer historischen Einleitung ist zu entnehmen, wie langsam sich die Erkenntnis Bahn brach, daß keiner der in den Aschenstoffverbindungen in der Pflanze enthaltenen Grundstoffe durch die Lebenstätigkeit der Pflanzen erst entsteht. Durch die Schwierigkeit des Nachweises minimaler Mineralstoffquantitäten war es bedingt, daß immer wieder der schon van Helmont unterlaufene Irrtum geschah, reines Wasser als geeignete Pflanzennahrung anzusehen. 1746 meinte Bonnet[2]) aus seinen in Moos und Schwämmen gehaltenen Kulturen letzteren Schluß ziehen zu dürfen, noch 1799 hielt Crell[3]) reines Wasser für ausreichend zur Pflanzenernährung, und selbst 1820 befaßt sich Mac Nab[4]) mit der auffälligen Erscheinung des Wachstums von Ficus australis ohne Erde in freier Luft durch 8 Monate hindurch. Die Forschungen Saussures hatten so wenig raschen Einfluß, daß wir noch 1818 einen hervorragenden Forscher, wie Döbereiner[5]), die Entstehung des Kali in der Pflanze unentschieden gelten lassen sehen, und später Mollerat[6]) direkt von Kaliproduktion in den Kartoffelknollen sprechen hören. Den definitiven Abschluß dieser unsicheren Vorstellungen, die Saussure mit dem Traum der Alchymisten, Gold zu erzeugen, treffend verglich, bedeuten erst die viel erwähnten klassischen Experimente von Wiegmann und Polstorff[7]), welche so glücklich waren, durch schlagende Argumente die Überzeugung von dem Ursprunge der Aschenstoffe aus dem Boden in den weitesten Kreisen für immer zu begründen, was Saussure leider noch nicht gelungen war. Wiegmann und Polstorff ließen 28 Lepidium-

1) Saussure, Über den Einfluß des Bodens auf die Bestandteile der Pflanzen, Gilb. Ann., Bd. VI, p. 459 (1800). Chem. Untersuch. über die Vegetat., Ostwalds Classiker, No. 16, p. 44 (1804). — 2) Bonnet, Mémoir. pres., Tome I, p. 420 (1746); Crells Neuest. chem. Arch., Bd. I, p. 66 (1798). — 3) Crell, Crells Ann., 1799, Bd. I, p. 110. — 4) Mac Nab, Ann. chim. phys. (2), Tome XV, p. 87 (1820). — 5) Döbereiner, Schweig. Journ., Bd. XXIII, p. 79 (1818). — 6) J. B. Mollerat, Ann. chim. phys. (2), Tome XXVIII, p. 165 (1825); ferner Braconnot. Ann. de Chim., Tom. LXI, p. 187 (1807). Noch 1837 zeigte Pelletier [Berzelius' Jahresber., Bd. XVIII, p. 247 (1839)], wie wenig manche Forscher von der richtigen Ansicht durchdrungen waren. — 7) A. F. Wiegmann u. L. Polstorff, Über die anorganischen Bestandteile d. Pflanzen, Braunschweig, 1842.

samen in zerschnittenem feinen Platindraht keimen, hielten die Kultur mit destilliertem Wasser feucht und sorgten für reines O- und N-Gemisch mit CO_2-Zusatz als Atmosphäre. Die Pflänzchen starben nach 26-tägigem Wachstum ab und enthielten 0,0025 g Asche: genau soviel wie 28 reife gute Lepidiumsamen. Weniger genaue Resultate lieferten Versuche mit Sand, der ausgeglüht und mit Königswasser gewaschen worden war; doch konnte hier leicht gezeigt werden, daß Begießen mit Mineralsalzlösungen die Pflanzen in diesem Substrate zu freudigem Gedeihen brachte, während Begießen mit destilliertem Wasser nur sehr kümmerliches Wachstum unterhalten konnte. Damit war aber auch der seit Anfang des 19. Jahrhunderts im Verein mit der unzureichenden Beurteilung der Bedeutung der Kohlensäureassimilation so verbreiteten Ansicht von der Aufnahme organischer Stoffe aus Boden und Dünger durch die Wurzeln, der „Humustheorie", das endgültige Urteil gesprochen, und gezeigt, daß der gesamte Kohlenstoffbedarf der grünen Pflanzen im Sinne der SAUSSUREschen Anschauungen aus der Kohlensäure der Luft gedeckt werden muß. Nicht allein durch die von SENEBIER und HASSENFRATZ geteilte Ansicht, daß die Kohlensäurezufuhr zu den assimilierenden Blättern durch die Gefäßbahnen aus den Wurzeln und aus dem Boden erfolgt, sondern auch durch die Unkenntnis von der Notwendigkeit der Mineralstoffe für das Leben der Pflanze, war die Meinung, daß die organischen Stoffe des Bodens als Hauptquelle der Pflanzennahrung anzusehen sei, so lange gestützt worden. CHAPTAL[1]) sagte noch 1823: „que les sels sont pour les plantes ce que les épiceries et le sel marin sont pour l'estomac de l'homme", obwohl schon 20 Jahre zuvor SAUSSURE gezeigt hatte, daß es sich in den Aschenstoffen um unentbehrliche Nahrungsbestandteile, und nicht um entbehrliche Reizmittel, „Gewürze", handelt. Aber auch die Kenntnisse von dem die Aschenstoffe resorbierenden Organ, den Wurzeln, klärten sich nur langsam. Auf S. SIMON, den Verfasser des 1768 anonym erschienenen Buches: „Des Jacinthes", leitet sich die später so vielfach geäußerte Ansicht zurück, daß die Wurzeln in erster Linie Absonderungsorgane für die Pflanze darstellen, eine Ansicht, welche später BRUGMANS, MOLDENHAWER, sodann noch 1832 MACAIRE-PRINSEP weiter ausgeführt haben[2]), und teilweise noch TREVIRANUS[3]) vertrat. Als „Sekret" wurden meist die in Abstoßung begriffenen, gequollenen Teile der Wurzelhaube angesehen. Obwohl bereits MALPIGHI[4]) die Wurzelhaare verschiedener Pflanzen genauer beobachtet hatte, und ihre physiologische Bedeutung sicher in wesentlichen Zügen erfaßt hatte, wurden noch im 19. Jahrhundert sehr verfehlte Theorien über die Funktionen der Wurzeln aufgestellt. DE CANDOLLE[5]) meinte, der resorbierende Teil der Wurzeln sei nur die äußerste Spitze, welche besondere hygroskopische Kraft besitze („Wurzelschwämmchen"). Richtige Angaben und Vorstellungen finden wir aber schon bei MEYEN[6]), wo die Wurzelhaare in ihrer Bedeutung als resorbierende Organe voll gewürdigt werden, und auch die physiologischen Verhältnisse der Aschenstoffe im Geiste der von SAUSSURE begründeten Anschauungen verständnisvoll dargelegt werden. OHLERT[7]) hat die Theorie DE CANDOLLES durch einfache Versuche widerlegt, indem er zeigte, daß das Eintauchen

1) CHAPTAL, Chimie appliquée à l'agricult., Tome I, p. 91 (1823). — 2) Vgl. Literaturang. bei CZAPEK, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXIX, p. 324. — 3) TREVIRANUS, Physiol. d. Gewächse (1835), Bd. I, p. 378. — 4) M. MALPIGHI, De radicibus plantarum (Opera omnia, Tom. II). — 5) DE CANDOLLE, Organographie. Bd. I, p. 261; Physiologie, Bd. I, p. 51 (Röpers Übersetzung), 1833. — 6) MEYEN, Neues System d. Pflanzenphysiol., Bd. II, p. 11 (1838). — 7) OHLERT, Linnaea, 1837, p. 609.

der Spitzen allein nicht genügt, um hinreichende Wasseraufnahme bei Wurzeln zu ermöglichen, und daß Entfernen der Wurzelspitzen die Funktionstüchtigkeit der Organe nicht aufhebt. Dafür, daß die Wurzelhaare die Hauptrolle bei der Mineralstoffresorption spielen, sprechen so viele Tatsachen, daß sie meist als die ausschließlich bei der Wurzelfunktion in Betracht kommenden Organe hingestellt zu werden pflegen.

Der innige Kontakt mit den Bodenpartikeln, wodurch die Wurzelhaare in die Lage kommen, mit der kapillar festgehaltenen Bodenflüssigkeit allenthalben in osmotischen Stoffaustausch zu treten, die solchen Austausch unterstützende schleimige Beschaffenheit der äußeren Schichten der Zellmembran, die große Oberfläche des Wurzelhaarkleides, die Tatsache, daß auf polierten Marmorplatten zahlreiche Wurzelhaarabdrücke durch die lösende Wirkung der produzierten CO_2 auftreten, die Dauerhaftigkeit der Verbindung der Haaroberfläche mit den Bodenteilchen, ferner die Erfahrung, daß die Wurzelhaare in der Regel schwächer entwickelt sind, wenn die Wurzeln in wässeriger Nährlösung gezogen werden und so imstande sind, ohne Zuhilfenahme großer Kontaktflächen schnell und ausgiebig ihre resorbierende Tätigkeit zu entfalten: alles dies sind Gründe genug, um in den Wurzelhaaren wirklich die Hauptstätte der Mineralstoffresorption im Boden zu sehen. Allerdings ist die Möglichkeit gegeben, daß auch die noch haarlosen, weiter vorn gelegenen Partien unter günstigen Verhältnissen sich an der Ernährungstätigkeit der Wurzeln mitbeteiligen, wie KNY [1]) durch besondere Versuche für die Nitrataufnahme gezeigt hat. Ausführliche Untersuchungen über die physiologische Anatomie der Wurzelhaare verdanken wir F. SCHWARZ [2]). Die Oberflächenvergrößerung, welche die Wurzel durch die Haarausbildung erlangt, mag man nach roher Schätzung ebensohoch veranschlagen, wie die Wurzeloberfläche ohne Haare, so daß letztere durch die Haarausbildung etwa verdoppelt wird [CZAPEK [3])]. Man kann nach GIRARD [4]) durch Bestreuen der Wurzeln mit Schwefelblumen und Wägen der letzteren die Oberfläche der Wurzel annähernd direkt ermitteln: 1 g Schwefelblumen entspricht (mit 10 Proz. Fehler) 200 qcm Oberfläche. Durch die zentrifugal fortschreitende Ausbreitung in der ganzen Peripherie des Wurzelsystems, welche etwa der Mantelfläche eines schlanken Kegels entspricht, erschließen sich der Wurzeltätigkeit fortdauernd neue noch nicht ausgebeutete Bodenpartien, und die energischeste Wirkung pflegt gerade in den peripheren Teilen des Wurzelsystems, welche die größte Zahl feiner Zweigsysteme besitzen [„Wurzelfilz" bei Topfpflanzen, SACHS [5])], entfaltet zu werden. Wachstum und Form des Wurzelsystems paßt sich übrigens in vielen Fällen sehr ausgeprägt den obwaltenden Bedingungen, unter welchen die Pflanzen sich entwickeln, an, und so sehen wir mannigfache interessante Abänderungen bei Einsaat in verschiedene Bodentiefen etc. in der Form des Wurzelsystems eintreten, welche auf Einhaltung der stärksten Ausbreitung in bestimmten Tiefenregionen hinausgehen. Hierüber haben C. KRAUS, TIETSCHERT, KOSSOWITSCH, MASSART [6]) und andere Forscher

1) L. KNY, Ber. bot. Ges., Bd. XVI, p. 216 (1898). — 2) F. SCHWARZ, Unters. bot. Instit. Tübingen, Bd. I, p. 135 (1883). Verhalten d. Wurzelhaare gegen Lösungen: G. STIELER, Dissert., Kiel 1903. — 3) F. CZAPEK, Landw. Versuchstat. (1899), Bd. LII, p. 473. — 4) A. GIRARD, Compt. rend., Tome CII, p. 1257 (1886). — 5) J. SACHS, Flora 1892, p. 171. — 6) C. KRAUS, Forsch. Agrik.-Physik., Bd. LV, p. 234 (1892); TIETSCHERT, Keimungsversuche mit Secale cereale (1872); KOSSOWITSCH, Forsch. Agrik.-Phys., Bd. XVII, p. 104 (1894); MASSART, Bull. jard. bot. Bruxelles, Vol. I, Fasc. 4 (1903). Auch PFEFFER, Pflanzenphysiol., 2. Aufl., Bd. I, p. 139 (1897).

eine Reihe interessanter biologischer Erfahrungen gesammelt, auf welche hier nicht näher eingegangen werden kann. Erwähnt sei nur, daß Wüstenpflanzen oft gezwungen sind, genügend wasserreiche Bodenregionen in beträchtlicher Tiefe und Entfernung aufzusuchen, so daß nach VOLKENS'[1]) Beobachtungen die Wurzeln von Calligonum, Monsonia oft viele Meter lang werden. Übrigens wird, wie mehrfach festgestellt wurde, u. a. von KRASSNOW, PETHYBRIDGE, DASSONVILLE, GEMECK[2]) die Form und das Wachstum der Wurzeln durch die dargebotene Nährsalzkonzentration beeinflußt, und man mag in der auffälligen Verlängerung der Wurzeln beim Wachsen in destilliertem Wasser, stickstofffreien und überhaupt unvollständigen Nährlösungen eine zweckmäßige Einrichtung erblicken, welche die Wurzeln dazu befähigt, nährstoffarme Bodenstrecken rascher zu überwinden.

Den mit Mykorrhiza ausgerüsteten Wurzeln geht das Haarkleid ab, und augenscheinlich übernimmt bei den mykotrophen Pflanzen die aus Pilzfäden bestehende Hülle die Funktion der Wurzelhaare. STAHL[3]) verdanken wir äußerst interessante Studien über die Beziehungen der Mykorrhiza zur Versorgung mit Aschenstoffen.

Wie schon SAUSSURE in seinen grundlegenden Experimentaluntersuchungen ausführte, finden sich die aus dem Boden in die Wurzeln übertretenden Mineralstoffe in der Pflanze in einem anderen Mengenverhältnis als in der Bodenflüssigkeit. Dieses „quantitative Wahlvermögen" wurde als Tätigkeit des lebenden Organismus in den Betrachtungen von SCHULZ-FLEETH[4]) bereits in seinem Wesen richtig aufgefaßt; auch TRINCHINETTI[5]) erläuterte dieses Verhältnis durch neue Versuche. Die einschlägigen Tatsachenkomplexe werden durch die vielfältige Erfahrung wirksam illustriert, daß verschiedene auf demselben Boden erwachsene Pflanzenarten Asche von ungleicher Beschaffenheit aufweisen und manche im Boden in minimalen Spuren nachweisbare Mineralstoffe in viel erheblicherer Menge enthalten. Daß die Wurzeln in ihrer aktiven Tätigkeit bei der Stoffaufnahme von den oberirdischen Teilen in wesentlicher Hinsicht unabhängig sind, zeigt die Fortdauer der Mineralstoffaufnahme nach Abschneiden des Stammes an seinem Grunde. Man kann aber auch, wie HANSEN[6]) gezeigt hat, das Wurzelsystem ausschalten, indem Pflanzen mit abgebrühtem Wurzelsystem fortfahren, mineralische Nährlösung aufzunehmen. Möglicherweise würde die Fortführung dieser letzterwähnten Versuche und Ausdehnung derselben auf Chloroformnarkose, Giftwirkungen etc., nähere Kenntnisse von der Tätigkeit des Wurzelsystems vermitteln, und vielleicht den Einfluß der oberirdischen Teile auf die Art der Mineralstoffversorgung von der direkten Wurzeltätigkeit trennen lassen. Daß bei der Mineralstoffaufnahme in die lebenden Wurzeln Diosmose und Umwandlung der eingedrungenen Stoffe als treibende Faktoren gemeinsam tätig sind, hat MULDER[7]) schon klar er-

1) G. VOLKENS, Sitz.-Ber. Akad. Berlin, 1886, 28. Jan. — 2) A. E. KRASSNOW, Just bot. Jahresber., 1888, Bd. I, p. 14; PETHYBRIDGE, Just bot. Jahresber., 1900, Bd. II, p. 252; R. GEMECK, Bot. Centr., Bd. XCII, p. 248 (1903); DASSONVILLE, Rev. gén. Bot., Tome VIII, p. 284 (1896). Über die starke Streckung der Wurzeln in stickstofffreien Nährlösungen besonders MÜLLER-THURGAU, Biedermanns Centr. Agrik.-Chem., Bd. XXIX, p. 101 (1900). Über die Wurzeltätigkeit submerser Gewächse: R. H. POND, U. S. Fish Commission Report, 1903, p. 483 (1905). — 3) E. STAHL, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXIV, p. 539 (1900). — 4) C. SCHULZ-FLEETH, Der rationelle Ackerbau (1836), p. 124; Pogg. Ann., Bd. LXXXVIII, p. 17 (1853). — 5) A. TRINCHINETTI, Sulla facoltà delle radice, 1843; Bot. Ztg., 1845, p. 111. Hierher gehörige Erfahrungen auch z. B. bei E. DEMOUSSY, Compt. rend., Tome CXXVII, p. 970 (1899). — 6) A. HANSEN, Arbeit. bot. Inst. Würzburg, Bd. III, p. 305 (1885). — 7) MULDER, Physiol. Chem. (1844), p. 678, Anm.

kannt, und es läßt sich in der Tat durch die Annahme differenter Umwandlungen der von den Wurzelzellen aufgenommenen gelösten Stoffe sowohl die verschiedene Auswahl bei der Stoffaufnahme, als auch die Speicherung bestimmter Substanzen im Pflanzenorganismus hinreichend verständlich machen. Doch hat sich im Lichte der neueren Forschungen das Gesamtbild von dem Vorgange der Stoffaufnahme noch erheblich komplexer gestaltet, indem wir derzeit wissen, daß schon die diosmotisch wirksame Plasmahaut die Diffusion durch Löslichkeitsunterschiede regelt, und die Eigenschaften dieser Membran regulatorisch verändert werden können. Da es sich um die Aufnahme der im Boden vorhandenen Mineralstoffe aus sehr verdünnter Lösung handelt, kommen praktisch fast ausschließlich nur die Ionen der Bodensalze als aufzunehmende Stoffe in Betracht. Die wichtigsten Ionen sind die Kationen K^+, Na^+, Ca^{++}, Mg^{++}, das H-Ion, das zwei- und dreiwertige Fe-Ion, von Anionen Cl^-, NO_3^-, SO_4^{--} und HPO_4^{--}. Wenigstens legt man derzeit auf die Gegenwart anderer Ionen für die Pflanzenernährung kein Gewicht, eine Ansicht, welche möglicherweise manchen Modifikationen unterzogen werden wird. Die Pflanzenphysiologie ist heute noch weit davon entfernt, die modernen chemischen Anschauungen auf die Vorgänge bei der Aschenstoffresorption durch die Wurzeln allgemein anwenden zu können, obwohl ein Stadium erreicht ist, in dem Fragestellungen in neuer Richtung vorhanden sind, und experimentelle Forschungen mit Erfolg einsetzen werden.

Nach Feststellung der Notwendigkeit von Mineralstoffen überhaupt, wie sie durch die Versuche von WIEGMANN und POLSTORFF endgültig erreicht war, war es die nächste Aufgabe, zu entscheiden, welche von den im Boden vorkommenden Mineralstoffen es sind, welche zu den lebenswichtigen Nahrungsstoffen gerechnet werden müssen. Bald nach den Untersuchungen von WIEGMANN wurde über einschlägige Arbeiten berichtet, unter denen die Versuche vom Fürsten zu SALM-HORSTMAR[1]) eine hervorragende Stelle einnehmen. Bei allen diesen Experimenten war die Wahl eines geeigneten Nährbodens von größter Bedeutung. SALM-HORSTMAR wählte als Substrat Zuckerkohle oder ausgeglühten Quarzsand. Wenn teilweise unzutreffende Resultate, wie die Unentbehrlichkeit von SiO_2, Al_2O_3, Mangan, und die Entbehrlichkeit von Mg verzeichnet wurden, so lag dies nur in der schlecht kontrollierbaren Beschaffenheit des Nährsubstrates. Deshalb war es ein außerordentlicher methodischer Erfolg, als es gelang, zu beweisen, daß Pflanzen in wässerigen Mineralsalzlösungen in geeigneter Mischung völlig normal gedeihen und daß man an Stelle der Sandkultur die enorme methodische Vorteile bietende „Wasserkultur" setzen kann.

LIEBIG kommt das Verdienst zu, die Anregung zur Ausbildung einschlägiger Methoden gegeben zu haben; die außerordentlich mühevolle Ausarbeitung geeigneter Verfahren, sowie der Beweis, daß erfolgreiche Wasserkulturen möglich sind, war das Werk von J. SACHS, KNOP, STOHMANN, NOBBE[2]) und späterer Forscher. Seit langer Zeit ist

1) FÜRST ZU SALM-HORSTMAR, Versuche u. Resultate über die Nahrung d. Pflanzen, Braunschweig, 1856; Journ. prakt. Chem., Bd. XLVI, p. 193 (1849); Ann. chim. phys. (3), Tome XXXII, p. 461 (1851). — 2) J. SACHS, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. XXVI, p. 331 (1858); Landw. Versuchstat., Bd. II, p. 22, 224 (1860); LIEBIG, Chemie u. ihre Anwend. etc., 7. Aufl., Bd. II, p. 395 (1862); KNOP, Landw. Versuchstat., Bd. II, p. 65 (1860); Bd. III, p. 295 (1861); STOHMANN, Lieb. Ann., Bd. CXXI, p. 314 (1862); NOBBE, WOLFF, Jahresber. Agrik.-Chem., 1861; KNOP

es dadurch ermöglicht, in wässeriger Nährlösung wenigstens von einer größeren Anzahl von Pflanzenarten (Zea Mays, Phaseolus, Fagopyrum sind besonders leicht zu ziehen) vollkommen normale üppige Exemplare zu erhalten, welche ebensoviel keimfähige Samen hervorbringen, wie kräftige Pflanzen in Erdboden. Ohne näher auf die Details der Methodik einzugehen, sei erwähnt, daß es wichtig ist, möglichst geräumige Glasbehälter als Kulturgefäße zu wählen, dieselben dunkel und kühl zu halten und für Sauerstoffversorgung des Mediums mittelst öfteren Durchblasens eines Luftstroms Sorge zu tragen. Schätzenswerte Winke gab in Hinblick auf diese Einzelheiten WORTMANN (l. c. 1892). Als „Normallösung“ wird nunmehr seit 40 Jahren allgemein die von KNOP ermittelte Mischung verwendet. Von einer Mischung aus 4 Gewichtsteilen Calciumnitrat, 1 Gewichtsteil Kaliumnitrat, 1 Gewichtsteil Monokaliumdihydrophosphat und 1 Gewichtsteil Magnesiumsulfat werden 2—3 g auf je 1 Liter Wasser gelöst und hierzu 1 Tropfen Eisenchlorid oder ein Körnchen Eisenvitriol hinzugefügt. Will man eine vollständige konzentrierte Lösung aufbewahren und dieselbe bei Bedarf verdünnen, so hält man sich nach KNOP (1884) vorrätig: 1. eine Lösung von 205 g $MgSO_4$ in 3,5 Liter Wasser; 2. eine Lösung von 400 g $Ca(NO_3)_2$, 100 g KNO_3 und 100 g KH_2PO_4 in 3,5 Liter Wasser. Je 100 ccm dieser beiden Lösungen in 10 Liter Wasser geben eine 2 ‰ allgemein verwendbare Nährlösung, der nur noch eine Spur Eisensalz zuzusetzen ist. Mit einer Konzentration von 2—3 ‰ reicht man fast in allen Fällen aus. Doch konnte OTTO (1899) normale Kohlrabipflanzen nur in bedeutend konzentrierteren Nährlösungen züchten. Halophyten vertrugen in STANGES Versuchen[1]) noch einen Zusatz von 3 Proz. NaCl ohne Schaden zu nehmen. Sehr schädlich ist Eintritt alkalischer Reaktion im Nährmedium. Nötigenfalls wird man die nötige Acidität durch Zusatz von etwas Phosphorsäure wiederherstellen. Planmäßige Untersuchungen zur Ermittlung einer möglichst vervollkommneten Nährsalzlösung fehlen aus neuerer Zeit vollständig. Deshalb hat sich VON DER CRONE[2]) ein großes Verdienst erworben, eine Nährsalzlösung ausfindig gemacht zu haben, welche eine viel günstigere Wirkung besitzt, als die älteren Vorschriften von KNOP und STOHMANN. VON DER CRONE löst 1 g KNO_3, 0,5 g $MgSO_4$, 0,5 g $CaSO_4$, 0,25 g $Ca_3(PO_4)_2$ und 0,25 g $Fe_3(PO_4)_2$ in 1000 ccm Wasser, und erhielt bei Weizen, Roggen, Gerste, Raps, Senf, Mais, Buchweizen außerordentlich üppige Kulturen, welche den in natürlichen Boden wachsenden Pflanzen in keiner Beziehung nachstanden.

Schon den älteren Experimentatoren diente zuerst die Sandkultur, sodann die Wasserkultur zur Entscheidung, welche von den im Boden häufig vorkommenden und regelmäßig durch die Pflanzenwurzeln zur Aufnahme gelangenden Mineralstoffen unbedingt geboten werden müssen, damit ein nor-

u. DWORZAK, Verhandl. sächs. Ges. Leipzig, 1875, p. 29; PETERSEN, Fühlings landw. Ztg., 1876, p. 336; A. BRASCH u. RABE, Biedermanns Centr., 1876, p. 122; SORAUER, Just bot. Jahresber., 1877, p. 677 (Obstbäume); NOBBE, HÄNLEIN u. COUNCLER, Tharand. forstl. Jahrb., 1880, p. 1; TOLLENS, Journ. f. Landwirtsch., 1882, p. 537; HELLRIEGEL, Beitr. zu d. naturw. Grundlag. d. Ackerbaues, 1883; Untersuch. über die Stickstoffnahrung, 1888; KNOP, Landw. Versuchstat., Bd. XXX, p. 292 (1884); TROSCHKE, Just bot. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 60 (Lupinus); E. HEIDEN, Centr. Agrik.-Chem., 1844, p. 622; WORTMANN, Bot. Ztg., 1892, p. 643; R. OTTO, Ber. bot. Ges., Bd. XVII, p. 139 (1899) (Kohlrabi).

1) STANGE, Bot. Ztg., 1892, p. 253. — 2) VON DER CRONE, Sitz.-Ber. Niederrhein. Ges. Bonn, 1892; Bot. Ztg., 1904, Abt. II, p. 122. Dissert. Bonn 1904; Naturwiss. Rundsch. 1905, p. 264.

males Leben der Pflanzen möglich ist. KNOP, LUCANUS, WOLFF, NOBBE[1]) ermittelten in der Tat sehr bald mit Sicherheit an Wasserkulturen, welche Stoffe als unentbehrlich anzusehen sind, und welche Mineralsubstanzen ohne Schaden fortgelassen werden können; nur wenige nicht wesentliche Punkte waren nicht so leicht aufzuhellen. Auch die Wirkung der im Boden in kleinsten Mengen und nicht überall gebotenen Verbindungen seltener Grundstoffe wurde durch die genannten Forscher zum größten Teil sichergestellt. Die Ermittlung der zum Leben unentbehrlichen Verbindungen geschah in der Regel auf dem Wege der Differenzmethode, d. h. es wurden Verbindungen eines bestimmten Grundstoffes möglichst aus der Nährlösung ausgeschaltet, während sonst die Verhältnisse der Nährlösung der vollständigen Nährlösung möglichst gleichgestellt wurden. So gelang es leicht zu zeigen, daß Salze des Kalium, Magnesium, Kalk, Eisens, der Phosphorsäure und Schwefelsäure nicht fehlen dürfen, wenn nicht früher oder später die Pflanzen eingehen sollen. Dies sind heute die Fundamente unseres Wissens. Eine weitere Frage war es, inwieweit die Grundstoffe fähig sind, einander zu ersetzen. Noch MOHL[2]) hatte ziemlich unsichere und unrichtige Vorstellungen über diese Verhältnisse geäußert. Erst die Wasserkulturmethode zeigte, daß von einer ausgedehnten Substitution der als lebenswichtig erkannten Grundstoffe durch ihre nächsten Verwandten nicht die Rede sein kann, wie im folgenden Paragraphen eingehender dargelegt werden wird. Der Bedarf der Pflanze an den einzelnen Mineralstoffen stimmt, wie besonders die schönen Untersuchungen von HERBST[3]) gezeigt haben, weitgehend mit dem Bedarf an Aschensubstanzen bei Tieren überein; es sind daher bei allen Organismen ziemlich dieselben Grundstoffe als lebenswichtig anzusehen, und Substitution ist allenthalben nur in sehr beschränktem Maße möglich.

In bezug auf die Erforschung der allgemeinen Bedeutung der Mineralbestandteile für das Leben der Zelle haben aber auch die Wasserkulturversuche nur sehr wenige Fortschritte gebracht. War einer der Aschenstoffe als unentbehrlich erkannt worden, so schloß sich naturgemäß die Frage an diese Feststellung an: welche Funktionen den einzelnen Grundstoffen im Organismus zukommen. In den seltensten Fällen ist es aber gelungen, durch diese Fragestellung um einen Schritt weiterzukommen. Es ist heute noch unverständlich, in welchem Zusammenhange die Chlorose mit der Eisenentziehung steht, welche Rolle K, Mg etc. im Organismus spielen. Die bereits ausführlich geschilderten Tatsachen der Verbreitung und Anhäufung der einzelnen Mineralstoffe sagen uns nur, daß Kali, Magnesia und Phosphorsäureverbindungen in jungen, protoplasma- und eiweißreichen Teilen vorherrschen, während Kalk, Kieselsäure mit zunehmendem Alter erst in den Vordergrund treten. Allein wenn wir versuchen, wie es etwa DE VRIES[4]) tat, uns genauere Vorstellungen über die damit verbundenen Vorgänge zu bilden, so gelangen wir immer nur zu lückenhaften und unsicheren Resultaten, welche kaum Anhaltspunkte für experimentelle Prüfung darbieten. Die Unfruchtbarkeit, welche diese Bemühungen zeigen, liegt schon mit in dem Umstande begründet, daß von allen gleichzeitig anwesenden Mineralstoffen

1) LUCANUS, Landw. Versuchstat., Bd. VIII, p. 146 (1866); WOLFF, ibid., 1868, p. 349. Ebendaselbst zahlreiche Arbeiten von KNOP u. NOBBE. — 2) H. MOHL, Vegetab. Zelle (1851), p. 77. — 3) C. HERBST, Über die zur Entwicklung der Seeigellarven notwendigen anorganischen Stoffe, Leipzig 1901; Arch. f. Entwicklungsmech., Bd. XVII, p. 306 (1903). — 4) H. DE VRIES, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XIV, Heft 4 (1884).

abstrahiert wurde, unbekümmert um die Möglichkeit, daß bei Weglassung eines Bestandteils nicht unter allen Umständen dieselben Folgen eintreten müssen; maßgebend für die Situation des lebenden Organismus ist immer nur die Gesamtheit der gebotenen Stoffe, deren Konstellation und Wirkung sich natürlich sehr ändern muß, wenn irgend ein Nahrungsbestandteil wegbleibt. Von diesem Gesichtspunkte aus ist auch das von LIEBIG aufgestellte „Gesetz des Minimums" aufzufassen, welches besagt, daß der Ernteertrag stets von jenem Bestandteile der Nahrung abhängt, welcher in geringster Menge vorhanden ist. Da das Gleichgewicht in der Stoffaufnahme am schnellsten durch das Versiegen des in geringster Menge anwesenden Nahrungsbestandteiles geändert wird, und durch die Eigenart dieses Bestandteiles auch die Richtung des neuen, sich durch Selbstregulation herstellenden Gleichgewichtsverhältnisses bestimmt wird, trifft in der Tat der Effekt zu, welchen LIEBIG durch seinen Grundsatz kennzeichnen wollte. Dies ist aber nur ein quantitativer Effekt, und aus dem Ernteausfall erfahren wir nie etwas Bestimmtes über die Funktion des fehlenden Nahrungsbestandteiles.

Kommen wir bereits durch diese Überlegungen zu dem Resultate, daß unter allen Umständen das Mischungsverhältnis der dargebotenen Mineralstoffe (Ionen) über die Stabilität des Ernährungszustandes entscheidet, so kommt dies noch schärfer zum Ausdruck an der Hand neuerer Erfahrungen. Magnesiumsalze gehören zu den unentbehrlichen Mineralstoffen. Ist jedoch der Kalkgehalt der Nährlösung unter ein gewisses Minimum gesunken, so wirken bereits geringe Konzentrationen von Mg-Ionen ausgesprochen giftig (p. 797). Es muß also ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen dem Gehalte der Nährlösung an den Ionen Ca und Mg herrschen, damit die Nahrung ihre günstige Beschaffenheit beibehält. Dies ist aber nur eine grell hervortretende Teilerscheinung des allgemeingültigen Prinzips, daß ein physiologisches Gleichgewicht zwischen den Ionen der Nährlösung herrschen muß, wenn keine Störung in der Ernährungstätigkeit eintreten soll. Mit größter Deutlichkeit treten diese gesetzmäßigen Beziehungen in den Einwirkungen von Salzlösungen auf Seetiere hervor, welche J. LOEB [1]) einem eingehenden und überaus erfolgreichen Studium unterworfen hat. Als LOEB Flohkrebse aus der Gattung Gammarus in einer dem Seewasser isosmotischen Chlornatriumlösung hielt, starben die Tiere darin ebenso ab, wie in destilliertem Wasser. Die Giftigkeit der NaCl-Lösung wird aber sofort aufgehoben, wenn man ihr KCl und $CaCl_2$ in dem Verhältnisse zufügt, wie es der Zusammensetzung des Seewassers entspricht. Andererseits kann man eine Lösung aller Seewassersalze, mit Ausnahme des NaCl, herstellen, ohne die Wirkung des Seewassers zu erreichen: auch solche Lösungen sind giftig. Damit ist auf das klarste erwiesen, daß die Ionen des Seewassers in physiologischer Hinsicht sich das Gleichgewicht halten, so daß die Schädlichkeit der einen Ionen auf die Organismen durch bestimmte Ionen anderer Art paralysiert wird. Nicht anders haben wir aber die Verhältnisse der Aschenstoffversorgung der Pflanzen im Boden aufzufassen.

Die Tatsache, daß bei Herstellung solcher Ionengleichgewichte in physiologischem Sinne kein beliebiger Ersatz isosmotischer Quantitäten zwischen den einzelnen Ionen stattfinden kann, zeigt sofort, daß die osmotische Funktion der Salze augenscheinlich bei der Auswahl der

---

1) J. LOEB, Pflügers Arch., Bd. XCVII, p. 394 (1903); Bd. CVII, p. 252 (1905).

Mineralsubstanzen durch den Organismus sehr wenig in Betracht kommt, obgleich die Salze bei Herstellung des osmotischen Druckes in den Zellen gewiß nicht ohne Bedeutung sind. Welche Verhältnisse sind nun aber dann für die Resorption der Mineralstoffe durch die Wurzeln maßgebend? Eine entschieden hervorragende Rolle dürften die Beziehungen der kolloidalen Substanzen in den Zellen zu den Mineralsalzen spielen, da wir seit HOFMEISTERS grundlegenden Untersuchungen, welche ihre Fortsetzung in den Studien SPIROS gefunden haben, wissen, daß die Kolloide mit bestimmten Salzlösungen Systeme bestimmter Art darstellen (Bd. I, p. 40). Die Kolloide des Protoplasma selbst, die kolloidalen Eiweißstoffe mit ihren spezifisch differenten Eigenschaften erleiden sofort erhebliche Veränderungen, die selbst zu nicht umkehrbaren Vorgängen werden können, wenn ihr normaler Salzgehalt geändert wird. Dazu kommt noch, daß wir durch HARDYS Arbeiten erfahren haben, welche bestimmte Beziehungen zwischen Fällung und Lösung der Kolloide und der Wertigkeit zutretender Ionen bestehen, so daß minimale Mengen mehrwertiger Ionen Fällungen von Kolloiden aus Lösungen, in denen dieselben mit einwertigen Ionen vorkommen, erzeugen (Bd. I, p. 28). Die Empfindlichkeit der aus kolloiden Systemen aufgebauten Plasmahaut gegen Änderungen in ihrem normalen Gehalt und ihrer normalen Mischung an Salzen dokumentiert sich schon in der bekannten Erscheinung, daß Mineralsalze die Plasmahaut nur sehr wenig passieren können und daher rasch Plasmolyse hervorrufen.

Die ionisierten Mineralsalze, welche die Pflanzenwurzeln aus dem Boden aufnehmen, sind ohne Zweifel auch die Hauptquelle für elektrische Ladungen, welche in der Zelle zum Entstehen elektrischer Spannungen Anlaß geben müssen, sobald die entgegengesetzt geladenen Ionen voneinander getrennt werden. OSTWALD [1]) hat gezeigt, daß solche Trennungen durch halbdurchlässige Scheidewände tatsächlich möglich sind. Auf botanischem Gebiete fehlen aber Untersuchungen, die zeigen würden, ob solchen Vorgängen physiologische Bedeutung zuzusprechen ist, noch ganz.

Die bedeutende Quantität von Mineralstoffen, welche die Pflanzendecke durch die Tätigkeit der Wurzeln dem Boden entzieht, zeigen folgende Daten nach den Angaben von STÖCKHARDT und SCHRÖDER [2]). Eine Durchschnittsernte, beziehungsweise ein Waldbestand entnimmt dem Boden jährlich pro Hektar in Kilogrammen:

	Wintergetreide	Sommergetreide	Leguminose	Klee	Kartoffel	Buche	Fichte	Kiefer
Kali	39,2	49,0	58,8	117,5	105,8	15,12	8,13	6,32
Kalk	13,7	17,6	58,8	117,5	35,3	98,10	69,05	24,19
Magnesia	8,8	9,8	15,7	41,1	19,6	16,55	8,56	5,82
Phosphorsäure	23,5	19,6	27,4	35,3	33,3	13,54	7,77	4,48
Schwefelsäure	4,9	5,9	9,8	11,8	15,7	3,86	2,67	1,85
Kieselsäure	105,8	86,2	9,8	19,6	7,8	63,01	53,93	6,91

Selbstverständlich steht auch der Wasserbedarf der Pflanzen zu ihrer Mineralstoffversorgung in bestimmten Beziehungen. Ist die Salzkonzentration im Boden eine größere, so muß der Wasserbedarf steigen, oder die Pflanzenproduktion wird geringer, wenn die Wasserversorgung über ein bestimmtes Maß nicht hinausgehen kann. Nach CHARABOT und

1) OSTWALD, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. VI, Heft 1 (1890). — 2) J. SCHRÖDER, Tharander forstl. Jahrb., Bd. XXVII, p. 25 (1877).

HÉBERT[1]) wirken die Salze des Bodens mit ungleicher Intensität, und Nitrate sollen den stärksten Effekt äußern. Mit dem Wasserverbrauche ist die Pflanze. wie SEELHORST[2]) für Avena konstatierte, um so ökonomischer, und nützt das gegebene Wasserquantum um so besser aus, je günstiger die Mischung der dargebotenen Bodennährsalze ist.

§ 3.
Die Resorption der einzelnen gelösten Mineralstoffe aus dem Boden.

I. Die Alkalimetallsalze. Schon im Beginne der nach der „Differenzmethode“ mit Hilfe der Wasserkultur angestellten Experimentaluntersuchungen zeigten die Erfahrungen aller Forscher: LUCANUS, NOBBE, WOLFF[3]) einheitlich, daß ohne Gegenwart von Kali die Versuchspflanzen rasch zugrunde gingen, und daß man durch die Salze der nahe verwandten Leichtmetalle, in erster Linie des Natriums, das Kaliumion in seiner physiologischen Wirkung nicht ersetzen kann. Ersetzt man die Kaliumdosis durch steigende Mengen von Natron oder Kalk, so zeigt der Ernteausfall deutlich den Minderertrag an. In Versuchen von WOLFF an Avena tritt dies unverkennbar hervor:

	Ernte:	
1/4 des Kali vertreten durch Natron	46,518 g Stroh	19,742 g Körner
1/2 „ „ „ „ „	46,066 „ „	7,557 „ „
3/4 „ „ „ „ „	27,263 „ „	2,628 „ „
7/8 „ „ „ „ „	40,838 „ „	0,107 „ „
1/4 des Kali vertreten durch Kalk	44,871 „ „	8,494 „ „
1/2 „ „ „ „ „	48,895 „ „	9,439 „ „
3/4 „ „ „ „ „	36,509 „ „	3,095 „ „
7/8 „ „ „ „ „	25,825 „ „	6,754 „ „

Daß das Lithium ebensowenig wie das Natrium den physiologischen Gleichgewichtszustand der Nährlösung an Stelle des Kali aufrecht erhalten kann, erfuhren NOBBE (l. c.), sowie GAUNERSDORFER[4]). Vielmehr treten bei Lithiumzusatz schon durch kleine Li-Mengen toxische Wirkungen hervor. Für das Rubidium fand O. LOEW[5]) gleichfalls empfindliche Störungen des Wachstums, und nicht minder schädlich erwies sich Caesium. Es ist allerdings noch unbekannt, ob sich nicht diese toxischen Wirkungen durch einen geringen Zusatz eines mehrwertigen Metallions äquilibrieren lassen. Für das Na-Ion ist eine derartige schädliche Einflußnahme nicht mit Sicherheit festgestellt, und es dürften hier nachteilige Wirkungen nur durch zu große Salzkonzentrationen beobachtet sein, was auch bezüglich der Erfahrungen von PÉLIGOT[6]) an Phaseolus gilt.

Durch eine große Summe von Erfahrungen, gesammelt sowohl auf dem Felde als im landwirtschaftlichen Laboratorium, wird die günstige Wirkung einer gesteigerten Zufuhr von Kalisalzen auf den Ernteertrag

1) CHARABOT u. HÉBERT, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 160 (1903). — 2) C. v. SEELHORST, Journ. f. Landwirtsch., Bd. XLVII, p. 369 (1902). — 3) LUCANUS, Landw. Versuchstat., Bd. VIII, p. 146 (1866); WOLFF, ibid., Bd. X (1868), p. 349; NOBBE, ibid., Bd. XIII, p. 399 (1871). Später LOEW, ibid., Bd. XXI, p. 389 (1878). — 4) GAUNERSDORFER, Landw. Versuchstat., Bd. XXXIV, p. 175 (1887). — 5) O. LOEW, ibid., Bd. XXI, p. 389 (1878). — 6) E. PÉLIGOT, Ann. chim. phys. (4), Bd. XXX, p. 218 (1873).

verschiedenartiger Kulturpflanzen für verschiedene Kulturbedingungen außer Frage gestellt. Erfahrungen an Zuckerrüben sammelten PAGNOUL, KOHLRAUSCH und STROHMER, EBERMANN[1]) in günstigem Sinne, doch wurde nach umfassenderen Zusammenstellungen von MAERCKER[2]) nur in der kleineren Zahl der ausgeführten Versuche eine Ertragssteigerung bei Zuckerrüben durch Kalidüngung erzeugt, häufig hingegen eine Verminderung des Zuckerreichtums. Dankbar für Kalidüngung fand MAERCKER Avena, Hordeum, Zea, Linum, Pisum, Lupinus, Trifolium, Secale, Kartoffeln, Futterrüben und Wiesengräser. WILFARTH und WIMMER[3]) studierten die Wirkung der Kalidarreichung für Kartoffeln, Tabak, Buchweizen, Sinapis, Cichorium und Avena in Versuchen nach der Sandkulturmethode von HELLRIEGEL; ANDOYNAUD[4]) fand günstige Wirkungen beim Weinstock. Über Kartoffel ist die Untersuchung von PFEIFFER[5]), über Gerste jene von STOKLASA und PITRA[6]) zu vergleichen. Als Kalidünger kommen derzeit vor allem die Mineralien der Staßfurter Abraumsalze in Betracht (Kainit, Carnallit, Polyhalit u. a.[7]). Die chlorhaltigen Kaliumdünger wurden früher weniger verwendet, kommen aber jetzt mehr in Aufnahme. Namentlich im Vereine mit Phosphatdüngung entfalten die Kalisalze eine erhebliche Wirkung auf den Ernteertrag. Am frühesten wurden Erfolge auf Moorboden erzielt, für welchen Kalidüngung außerordentliche Bedeutung besitzt. Nach dem bahnbrechenden Vorgehen von SCHULZ-LUPITZ[8]) wurde aber auch der Vorteil von Kalizufuhr auf leichtem Sandboden (Lupinenkultur) allgemein erkannt. Auch auf die Versuche von BERTHELOT und ANDRÉ[9]) mit Darreichung verschiedener Kalisalze an Amarantus caudatus sei hier verwiesen.

Im Boden ist nach den Untersuchungen von BERTHELOT und ANDRÉ[10]) und von SCHLOESING[11]) sehr viel ungelöstes Kali, aber nur sehr wenig in der Bodenflüssigkeit gelöstes Kali enthalten. 3—4 Millionen kg Ackererde, die etwa der Erde eines Hektar Ackerlandes entsprechen, enthalten 3—4000 kg ungelöstes Kali und nur 1—5 kg gelöstes Kali. Das unlösliche Kali ist vielleicht hauptsächlich als anorganische Verbindung zugegen, da sich die lösliche Menge nach Glühen der Erde nicht sehr vermehrt; ein Teil ist aber wohl auch in organischen Bodensubstanzen enthalten. Die Pflanzen entnehmen ihr Kali, wie SCHLOESING zeigte, dem gelösten Anteile, und in Quarzsand kultivierte Gewächse vermögen ihren ganzen Kalibedarf aus höchst verdünnten Lösungen (1,2 und 7,5 mg K_2O pro Liter) zu nehmen, mit denen der Sand befeuchtet wird. Im natürlichen Boden wird der entzogene Anteil des Kali dementsprechend leicht wieder ersetzt aus dem unlöslichen

1) PAGNOUL, Compt. rend., Tome LXXX, p. 1010 (1875); O. KOHLRAUSCH u. STROHMER, Biederm. Centr., 1876, p. 59; E. EBERMANN, ibid., 1877, p. 69. — 2) C. MAERCKER, Die Kalisalze u. ihre Anwendung, 1880, Berlin, Parey.; 2. Bericht 1891. — 3) H. WILFARTH u. G. WIMMER, Arb. der deutsch. landw. Ges., Bd. LXVIII, p. 1 (1902). — 4) A. ANDOYNAUD, Biederm. Centr., 1878, p. 251. — 5) TH. PFEIFFER, Landw. Versuchstat., Bd. LIV, p. 379 (1900); SJOLLEMA, Journ. f. Landw., Bd. XLVII, p. 305 (1899). — 6) J. STOKLASA u. PITRA, Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., 1901, p. 567. — 7) Vgl. die Darstellung bei A. MAYER, Lehrb. d. Agrik.-Chem., Bd. II, 2. Abt., p. 158, 5. Aufl., 1902. Über vergleichende Versuche mit verschiedenen Kalisalzen: B. SCHULZE, Biederm. Centr., Bd. XXX, p. 531 (1901); W. SCHNEIDEWIND u. O. RINGLEBEN, Landw. Jahrb., Bd. XXXIII, p. 353 (1904). — 8) Vgl. SCHULZ-LUPITZ, Kalidüngung auf leicht. Boden, Berlin 1890, 4. Aufl. — 9) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CVI, p. 801, 902 (1888). — 10) BERTHELOT u. ANDRÉ, ibid., Bd. CV, p. 833 (1887). — 11) TH. SCHLOESING F., ibid., Tome CXXX, p. 422 (1900); Tome CXXXVII, p. 1206 (1903).

Kalivorrat. In der Pflanze findet sich das Kali nach BERTHELOT und ANDRÉ[1]) zum größten Teil in Verbindungen, die in Waser leicht löslich sind; ein Teil ist nur in HCl löslich, ein kleiner Teil noch fester gebunden. Von 1 kg trockenen Materials von Mercurialis annua enthielt die Asche 27,87 g K_2O; im wässerigen Auszuge der trockenen Pflanze fanden sich hiervon 18,92 g, im Salzsäureextrakte 24,58 g Kali.

Die Erscheinungen des Kalimangels bei Pflanzen haben in neuerer Zeit besonders die Untersuchungen von LÜPKE[2]) näher dargestellt, und sodann haben diese Erkrankung WILFARTH und WIMMER[3]) für verschiedene Kulturpflanzen treffend geschildert und gut abgebildet. Es sind Symptome, welche bei verschiedenen anderen Erkrankungen ebenfalls auftreten können, und die wenig charakteristisch sind. Bei Rüben ist die Lamina am Rande und zwischen den Nerven gelblich, dann braun verfärbt, zuletzt weiß werdend, und krümmt sich stark konvex. Nerven und Blattstiele bleiben grün. Ähnlich ist es auch bei anderen Gewächsen. Ein Urteil über bestimmte Funktionen des Kaliumions oder von Kaliumverbindungen für den Pflanzenorganismus können wir hieraus nicht gewinnen, und Erörterungen, wie jene von MITTELSTAEDT[4]) über einen Zusammenhang der Kaliwirkung mit der Kohlensäureassimilation entbehren jeder sicheren Grundlage. Für die Tierphysiologie haben wir in neuester Zeit Anhaltspunkte für eine spezifische Wirkung der Kaliumionen auf die Muskelkontraktion gewonnen, worauf die Wirksamkeit der RINGERschen Lösung für die Tätigkeit des überlebenden Herzens beruht[5]). Vielleicht sind auch in der Pflanzenzelle Beziehungen zwischen Kontraktilität des Plasmas und Kaliwirkung vorhanden. Natron ist wie die Bodenanalysen lehren, wenigstens in kleineren Quantitäten ein ubiquitär vorkommender Stoff, und angesichts dieser Tatsache ist es verständlich, daß auch in Pflanzen Natron meist in analytisch bestimmbaren Mengen vorkommt [CONTEJEAN[6]) fand in mehr als $^3/_4$ aller untersuchten Landpflanzen Natron], und in den übrigen Fällen mögen wenigstens Spuren von Natron sich finden. Doch gelingt es nach DÉHÉRAIN[7]), Pflanzen in künstlicher Kultur völlig natronfrei zu erhalten, ohne daß ihrem Gedeihen irgend ein Eintrag geschehen würde (Phaseolus, Kartoffel). Demnach scheinen die Na-Ionen ziemlich indifferent dem Pflanzenorganismus gegenüberzustehen. Dies bestätigen übrigens auch die Versuche mit absichtlich vermehrter Natriumdarreichung, welche, solange die Lösungen nicht zu starke osmotische Wirkungen haben, anscheinend keinen Effekt ausübt. Das Kali vermag durch Natron keinesfalls ersetzt zu werden, sondern die Produktion an Pflanzensubstanz wird durch den Kaligehalt des Substrates im Verhältnisse des Minimums bestimmt[8]). Die von CHARABOT[9]) angegebene „beschleunigende Wirkung" von Natriumnitrat auf die Vegetation kann auch auf der gleichzeitigen Stickstoffernährung beruhen, und ist übrigens noch nicht hinreichend analysiert. Nach LESAGE[10]) vertragen Pisum sativum umd Linum grandiflorum noch eine

1) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CV, p. 911 (1887). — 2) R. LÜPKE, Landw. Jahrb., Bd. XVII, p. 887 (1888). — 3) WILFARTH u. WIMMER, Zeitschr. Pflanzenkrankh., Bd. XIII, p. 82 (1903); Journ. f. Landwirtsch., 1903, p. 129. — 4) O. MITTELSTAEDT, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 632. — 5) Vgl. z. B. HÖBER, Biochem. Centr., Bd. I, No. 13 (1903). — 6) CH. CONTEJEAN, Compt. rend., Tome LXXXVI, p. 1151 (1878). Vgl. auch G. BUNGE, Lieb. Ann., Bd. CLXXII, p. 16 (1874). — 7) P. DÉHERAIN, Ann. sc. nat. (6), Tome VI, p. 340 (1878). — 8) Vgl. hierzu u. a. M. STAHL-SCHRÖDER, Journ. f. Landw., Bd. XLVII, p. 49 (1899). — 9) CHARABOT u. HÉBERT, Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 1228 (1902). — 10) P. LESAGE, Rev. gén. bot., Tome II, p. 55 (1890).

Chlornatriumlösung von 5 g im Liter, ohne Schaden zu nehmen. Hingegen sind die auf salzhaltigem Boden lebenden Pflanzen, worunter besonders die Flora des Seestrandes zu erwähnen ist, entschieden auf höheren Salzgehalt des Bodens gestimmt, und LESAGE sah Lepidium sativum auch noch durch $2^1/_2$-proz. NaCl-Lösung in seinem Gedeihen nicht gehindert. Damit stimmen auch die von RICOME[1]) erzielten Ergebnisse überein. Strukturänderungen scheint reichlichere NaCl-Darreichung bei Nicht-Halophyten nach DASSONVILLE[2]) nur in unbedeutendem Grade in den Geweben hervorzurufen.

Daß man typische Halophyten, wie Salsolaarten, auf Na-armem Binnenlandboden kultivieren kann, bewies schon 1818 CADET DE GASSINCOURT[3]), später WIEGMANN und POLSTORFF, bei Psamma arenaria in sehr genauen Versuchen auch WEIGELT[4]), doch erfuhr BATALIN[5]), dem wir die ausführlichsten Untersuchungen über dieses Thema verdanken, daß die Kultur der Halophyten manche Schwierigkeit hat. Es gelingt aber sicher ohne Chlornatriumdarreichung in gewöhnlicher Erde Salicornia herbacea zu normaler Entwicklung und Fruchtbildung zu bringen. Die Pflanzen haben dann nicht das succulente glasige Aussehen der Seestrandexemplare, sondern sind dunkelgrün, undurchsichtig, dünner und zeigen auch mancherlei anatomische Differenzen. Will man normale Salicornien in Kochsalzkultur erhalten, so ist es vorteilhaft, etwas Magnesiumsalz darzureichen. Hier entfaltet also das Na sicher Bildungsreizwirkung, welche durch isosmotische Lösungen anderer Salze nicht erzeugt wird. Sonst ist jedoch bisher kein sicherer Fall spezifischer Natronwirkung bei Pflanzen bekannt. Daß aber das Na-Ion Wirkungen auf Protoplasma entfaltet, geht aus den schönen Untersuchungen von OVERTON[6]) über die Erhaltung der Erregbarkeit der Muskeln durch Na-Ionen hervor. Li-Ionen können an Stelle von Na-Ionen mit demselben Erfolge treten. Kali hat hingegen diese Wirkung ebensowenig wie Rb und Cs.

Lithium läßt sich in spektroskopisch nachweisbaren Spuren sehr häufig in Pflanzen auffinden, wie besonders FOCKE, TSCHERMAK und HEIN[7]) gezeigt haben. Als besonders stark Li-haltig werden Arten von Carduus, Cirsium, Cnicus angeführt, viele Solanaceen, sodann Ranunculaceen, von letzteren besonders Thalictrumarten und Adonis aestivalis. Daß schon sehr kleine Dosen von Li-Ionen schädliche Wirkungen verursachen, geht aus den Wasserkulturversuchen von NOBBE[8]) und von GAUNERSDORFER[9]) hervor. Nach den Befunden von HEIN ist aber selbst bei lithionreichen Pflanzen, wie Thalictrum, der Li-Gehalt keine regelmäßige Erscheinung.

Auch Spuren von Rubidium und Caesium wurden als natürlich vorkommende Pflanzenbestandteile sichergestellt. Das letztere wies v. LIPP-

---

1) H. RICOME, Compt. rend., 13. Juli 1903. — 2) CH. DASSONVILLE, ibid., Tome CXXV, p. 794, 856 (1898). Über Wirkungen von Salzlösungen auf Kulturpflanzen auch STEGLICH, Zeitschr. Pflanzenkrankh., Bd. XI, p. 31. — 3) CADET DE GASSINCOURT, Journ. pharm., 1818, p. 381; WIEGMANN u. POLSTORFF, l. c., 1842, p. 42. — 4) WEIGELT, Ber. sächs. Ges., Bd. XXI, p. 19 (1869). — 5) A. BATALIN, Regels Gartenflora, Bd. XXV, p. 136 (1876); Bot. Centr., Bd. XXI, No. 8 (1885); ibid., Bd. XXVII, p. 92 (1886). — 6) E. OVERTON, Pflüg. Arch., Bd. XCII, p. 346 (1902); Bd. CV, p. 179 (1904). — 7) FOCKE, Bot. Ztg., 1873, p. 94; Just. bot. Jahresber. 1873, p. 291; Verhandl. naturw. Ver. Bremen, Bd. V, p. 451 (1876); E. TSCHERMAK, Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., Bd. II, p. 260 (1899); HEIN, Just bot. Jahresber., 1899, Bd. II, p. 185. — 8) NOBBE, Landw. Versuchstat., Bd. XIII, p. 399 (1870). — 9) GAUNERSDORFER, ibid., Bd. XXXIV, p. 175 (1887).

MANN[1]) spektroskopisch in der Asche der Blätter und Wurzeln der Zuckerrübe nach.

Der Reichtum an Alkalimetallen ist in manchen Bodenarten sehr groß [„Alkaliböden"[2]) und dort, wo leicht lösliche Alkalisalze in großer Menge vorkommen und bei trockenem Wetter als Auswitterung den Boden bedecken, wie in der Aral-Kaspischen Niederung, in Turkestan, in Colorado, sehen wir eine typische halophytische Vegetation auftreten[3]). Neben Kochsalz bedingt auch das Vorkommen von Natriumkarbonat die Nichteignung solcher Böden für viele andere Pflanzen.

Weil die in Wasserkulturen dargereichten Salze ebenfalls in großer Verdünnung vorhanden sind, handelt es sich, wie im natürlichen Boden, um Aufnahme der Ionen, also bei den Alkalisalzen um die Kationen K^+, Na^+. Da die Aufnahme von Anionen und Kationen eines Salzes durch die Wurzeln nicht in gleichem Maße sich vollziehen muß, ist es theoretisch möglich, daß z. B. aus einer Lösung von salpetersaurem Salz das Anion NO_3 reichlicher verbraucht wird als das K-Ion oder Na-Ion. So erklärt sich vielleicht die ältere Beobachtung von KNOP[4]) über Auftreten alkalischer Reaktion in nitrathaltiger Nährlösung, die übrigens in neuerer Zeit nicht wiederholt worden ist. Die von A. C. HOF[5]) empfohlene „Reaktion auf Alkali" mit Hilfe ätherischer Lösung von Tetrajodfluorescein, welche in nicht dissoziiertem Zustand gelb ist, bei Bildung von Ionen der Säure aber rote Färbungen gibt, halte ich für keine verläßliche Probe zu dem angegebenen Zwecke.

II. **Magnesia und Kalk.** Vor Anwendung der Wasserkulturmethode hatten verschiedene Beobachter, wie FÜRST SALM-HORSTMAR und VOGEL[6]), zwar die Nützlichkeit der Magnesiadarreichung für verschiedene Fälle erkannt, doch noch nicht so klar die Unentbehrlichkeit des Magnesiums erwiesen, wie es später allen Forschern gelang, welche sich der Wasserkulturmethode bedienten. Wir wissen heute, daß Magnesiumverbindungen wohl keinem Protoplasten fehlen, und mit geeigneten Reaktionen[7]) kann man sehr häufig in frischen Gewebsschnitten Mg nachweisen. SESTINI[8]) meinte in neuerer Zeit Anhaltspunkte dafür zu besitzen, daß das Beryllium (welches übrigens in der Asche von Pflanzen von Beryll- und Turmalinboden der Insel Elba in kleiner Menge vorkommend gefunden wurde) das Magnesium in seinen Wirkungen ersetzen könne, mindestens während der Ausbildung der Vegetationsorgane. Doch haben sich in den Untersuchungen von BENECKE[9]) diese Ansichten als unhaltbar herausgestellt und die Wirkung der Mg-Ionen ließ sich bisher durch keine andere Substanz auch nur annähernd erreichen.

Auch die Notwendigkeit der Kalkzufuhr für Pflanzen mit künstlichem mineralischen Nährboden entging den älteren Beobachtern nicht und ist

1) v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 3492 (1888). — 2) Vgl. P. KOSSOWITSCH, Die Alkaliböden, Journ. f. exper. Landwirtsch., Bd. IV (1903), p. 43 (russisch mit deutschem Resümee); J. B. DAVY, Agricult. exp. station. Univ. of California, 1898; F. W. TRAPHAGEN u. W. M. COBLEIGH, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXI, p. 753 (1899). — 3) Vgl. die von MAC DOUGAL, The Plant World, Vol. VI, p. 249 (1903) gegebenen instruktiven Vegetationsansichten aus dem Carnegie-Institution-Laboratorium in Tucson, Arizona. — 4) W. KNOP, Landw. Versuchstat., Bd. III, p. 295 (1861); Bd. IV, p. 137 (1862). Auch STOHMANN, Lieb. Ann., Bd. CXXI, p. 285 (1862). — 5) A. C. HOF, Bot. Centr., Bd. LXXXIII, p. 273 (1900). — 6) A. VOGEL jun., Lieb. Ann., Bd. LXXVIII, p. 195 (1851). — 7) Vgl. u. a. O. RICHTER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CXI (I), p. 171 (1902). — 8) F. SESTINI, Le staz. sperim. agrar. ital., Vol. XV, p. 290 (1888); Vol. XX, p. 256 (1891); Studi nel Laborat. chim. agrar. Pisa, 1893, p. 10; Chem. Centr., 1888, Bd. II, p. 1622. — 9) W. BENECKE, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXVIII, p. 519 (1895); Ber. bot. Ges., Generalvers.-Heft, p. 112 (1894).

für zahlreiche Fälle leicht festzustellen. Später erwarb sich besonders BOEHM[1]) große Verdienste um das Studium der Erscheinungen des Kalkhungers, welche an Bohnenkeimlingen frühzeitig und sehr prägnant hervortreten. Früher war öfters die Ansicht geäußert worden, daß Kalk und Magnesia einander vertreten können, und noch bei MOHL findet sich diese Anschauung, die erst durch die Wasserkulturversuche bestimmt widerlegt werden konnte, wiedergegeben. Als WOLFF[2]) in steigendem Verhältnis den Kalk in Haferkulturen durch Mg ersetzte, fand er folgende Ernteergebnisse:

$^1/_4$ des Kalkes ersetzt durch MgO	37,873 g Stroh	16,555 g Körner
$^1/_2$ „ „ „ „ „	42,419 „ „	22,658 „ „
$^3/_4$ „ „ „ „ „	29,963 „ „	15,201 „ „
$^7/_8$ „ „ „ „ „	25,185 „ „	10,186 „ „

dabei spielt allerdings ein physiologisches Gleichgewicht zwischen Ca und Mg eine bedeutende Rolle, wie in neuerer Zeit erkannt wurde. Zuerst beobachteten dies wohl RAUMER und KELLERMANN[3]), in deren Versuchen deutlich hervortrat, daß Pflanzen ohne Kalk und ohne Mg nicht so rasch zugrunde gehen, als wenn die Nährlösung zwar Mg-Salz, aber keinen Kalk enthält. Sowohl BOEHM als später LIEBENBERG[4]) und RAUMER beobachteten bei Kalkhunger große Störungen im Stofftransport, und es ist eine von vielen Autoren geäußerte Meinung, daß die Funktionen des Kalkes im Zusammenhange mit dem Umsatz der Kohlenhydrate ständen. Doch ließen sich bisher weder sichere physiologische noch chemische Argumente für eine direkte Kalkwirkung in diesem Sinne erbringen. Die wichtige Rolle des Ca geht auch aus den Ergebnissen der Arbeiten von SCHIMPER[5]), HILGARD[6]), HEIDEN[7]) und CLARK[8]) hervor. DÉHÉRAIN[9]) hatte angegeben, daß höhere Temperaturen die Erscheinungen des Kalkhungers bei Keimlingen bis zu einem bestimmten Grade nicht zum Vorschein kommen lassen. Jedoch konnte PORTHEIM[10]) in neuerer Zeit nicht zu demselben Resultate gelangen. Der letzterwähnte Autor hat den Krankheitsverlauf bei Phaseolus sehr eingehend geschildert. Bräunung der Wurzeln, Aufhören des Wachsens derselben, braune Färbung der Gefäße und Austritt von Flüssigkeitstropfen am Hypokotyl sind hier stets wiederkehrende Symptome.

Daß Strontiumsalze bis zu einem gewissen Grade befähigt sind, an Stelle des Kalkes im pflanzlichen Organismus zu treten und daß dieselben durchaus unschädlich seien, hatte HASELHOFF[11]) aus seinen Versuchen geschlossen. Jedoch ist nach BENECKE eine Substitution des Ca-Ions durch das Sr-Ion nicht möglich und es wirkt Sr auch schwach giftig. Baryt ist noch bedeutend giftiger und kann Ca in keiner Weise ersetzen, wie schon KNOP[12]) durch seine Wasserkulturversuche 1866 bewiesen hat. Sowohl Strontium- wie Baryumsalze kommen übrigens in kleinen Mengen recht verbreitet in Pflanzen vor. Von dem Holze der Rotbuche war der Baryt-

1) J. BOEHM, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXI, p. 287 (1875); Landw. Versuchstat., 1877, p. 51. — 2) WOLFF, Landw. Versuchstat., Bd. X, p. 349 (1868). — 3) E. v. RAUMER u. CH. KELLERMANN, ibid., Bd. XXV, p. 25 (1880); RAUMER, ibid., Bd. XXIX, p. 253 (1883). — 4) v. LIEBENBERG, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. LXXXIV (I), (1881). — 5) SCHIMPER, Flora 1890. — 6) E. W. HILGARD, Forsch. Agrik.-Physik., Bd. X, p. 185 (1887); HORNBERGER, Landw. Jahrb., Bd. XI (1882). — 7) E. HEIDEN, Chem. Centr., 1888, Bd. II, p. 1439. — 8) J. CLARK, Rep. Meet. Brit. Ass. Nottingham, 1893, p. 818. — 9) DÉHÉRAIN, Encyclopéd. chim. (1885), Tome X. — 10) L. v. PORTHEIM, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CX (I), p. 115 (1901). — 11) E. HASELHOFF, Landw. Jahrb., Bd. XXII, p. 851 (1893). — 12) KNOP, Landw. Versuchstat., Bd. VIII, p. 143 (1866).

gehalt schon SCHEELE[1]) bekannt und wurde wiederholt, in älterer Zeit von ECKARD[2]), in neuerer Zeit von HORNBERGER[3]) wiedergefunden. HORNBERGER fand auf barythaltigem Boden in 1000 Teilen Holztrockensubstanz 0,025—0,032 Teile Baryt. In der Asche findet er sich als Sulfat.

Darreichung von Kalkverbindungen als Düngemittel spielt bekanntlich in der landwirtschaftlichen Praxis eine große Rolle; doch handelt es sich in der Regel nicht um eine Melioration durch Beseitigung von Kalkarmut des Bodens, sondern um Applikation eines „indirekt wirkenden" Düngemittels. So pflegt man die in der Praxis so vielfach erprobte günstige Wirkung von Gipsdarreichung bei Klee meist durch Umsetzung des $CaSO_4$ mit unlöslichen Kaliverbindungen sich verständlich zu machen[4]), und wohl auch kohlensaurer Kalk und Ätzkalk mögen mindestens zum Teil ihre günstige Wirkung auf diesem Wege entfalten. Doch kommen auch Änderungen der physikalischen Bodenbeschaffenheit (Mergelwirkung!) und andere Faktoren in Betracht. Nach D. MEYER[5]), dem wir besonders ausführliche Untersuchungen über den Kalkgehalt verschiedener Bodenarten und über Kalkdüngung verdanken, schwankt der Kalkgehalt in verschiedenen Ackerböden von 0,092 – 1,271 Proz., bei leichten Bodenarten ist er im Mittel 0,33 Proz., bei schweren 0,69 Proz. Als normaler, nach der Methode von KELLNER ermittelter, Ca-Gehalt kann 0,25 Proz. gelten; unter 0,20 Proz. sollte derselbe nicht sinken. In den meisten Fällen ist nur 25—30 Proz. des Gesamtkalkes als Karbonat zugegen. Als Kalkersatz wirkte Karbonat entschieden am vorteilhaftesten. Da die Pflanzenwurzeln reichlich CO_2 produzieren (vgl. p. 872), so spielt, wie schon LASSAIGNE[6]) erkannte, die Löslichkeit des Calciumkarbonates und Phosphates in CO_2-haltigem Wasser eine wichtige Rolle bei der Aufnahme des Kalkes aus dem Boden durch die Wurzeln. Auch kommen die mannigfachen chemischen Wirkungen durch den Stoffwechsel der Bodenmikroben bei der Aufschließung der Kalksalze im natürlichen Bodensubstrate wesentlich in Betracht[7]). Wenn die Kalkverbindungen in die Zelle eintreten, bieten sich wieder gänzlich geänderte Lösungsverhältnisse dar, und schon z. B. der Zuckergehalt der Lösungsmittel in der Zelle muß die Löslichkeit der schwerlöslichen Kalksalze namhaft besser gestalten als im umgebenden Medium[8]).

An Versuchen, die Verbindungen des Kalkes in der Pflanze nach ihrer Löslichkeit in Wasser, Säuren etc. in Gruppen zu gliedern und quantitativ zu bestimmen, liegen wohl kaum andere Angaben, als jene von ASO und LOEW[9]) vor. LOEW fand in 100 Teilen Trockensubstanz von

1) SCHEELE, Opusc. chem. et phys., Vol. I, p. 258 (1788). — 2) G. E. ECKARD, Lieb. Ann., Bd. C, p. 294 (1856). — 3) R. HORNBERGER, Landw. Versuchstat., Bd. LI, p. 473 (1899). Fernere Lit.: FORCHHAMMER, Lieb. Ann., Bd. XCV, p. 84 (1855); DWORZAK, Landw. Versuchstat., Bd. XVII, p. 398 (1874); v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXX, p. 3037 (1897). — 4) Vgl. hierzu A. MAYER, Düngerlehre, Lehrb. Agrik.-Chem., Bd. II (2), p. 191 (1902), 5. Aufl. Ferner auch GRAF ZUR LIPPE, Fühlings landw. Ztg., 1878, p. 728. — 5) DIEDR. MEYER, Landw. Jahrb., Bd. XXIX, p. 913 (1900); Bd. XXX, p. 619 (1901); Bd. XXXIII, p. 371 (1904). — 6) J. LASSAIGNE, Ann. chim. phys. (3), Tome XXV, p. 346 (1849); Compt. rend., Tome XXVIII, p. 73 (1849). — 7) Über dieses noch nicht genügend untersuchte Thema vgl. A. STALSTRÖM, Centr. Bakt. (II), Bd, XI, p. 724 (1904). — 8) Löslichkeit des Kalkes in zuckerreichen Flüssigkeiten: J. WEISBERG, Bull. soc. chim. (3), Tome XXI, p. 773 (1899). — 9) K. ASO, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. V, p. 239 (1902).

	Ca löslich in		
	I	II	III
	Wasser	Essigsäure	Salzsäure
Kartoffel	0,332	0,875	1,586
Buchweizen	0,056	0,367	1,524
Klee	0,858	0,742	0,489
Gerste	0,438	0,259	Spur

Die wasserlöslichen Kalkverbindungen treten gegen die wasserunlöslichen also sehr zurück. Das Ca-Oxalat gehört in Gruppe III. Übrigens ist Näheres über die Ca-Verbindungen im einzelnen noch nicht bekannt. Im Einklange mit früheren Angaben von CHURCH (vgl. p. 792) fand ASO in weißen Blattpartien von panachierten Arundoblättern weniger Kalk, als in den grünen Teilen.

Wie bereits erwähnt, ist für die Pflanzenproduktion und die Ökonomie der Ernährung das Verhältnis zwischen den im Substrate vorhandenen Mengen von Kalk und Magnesia von hoher Bedeutung. Nachdem schon 1883 RAUMER darauf aufmerksam wurde, daß Pflanzen bei Abwesenheit von Kalk im Nährsubstrat früher zugrunde gehen, wenn Mg-Salz geboten ist, als wenn auch dieses fehlt, beobachtete LOEW [1]) dieselbe schädliche Wirkung von Mg-Salzen bei kalkfrei gehaltenen Spirogyren. LOEW und HONDA [2]) konnten sodann auch für junge Pflanzen von Cryptomeria, Thuja und Pinus densiflora sicherstellen, daß diese Coniferen auf Kalkboden auch dann noch gedeihen, wenn die vorhandene Mg-Menge relativ sehr gering ist; ferner, daß die Eignung des Bodens sehr deutlich abnimmt, wenn die Mg-Menge darin die Ca-Menge bedeutend übertrifft. Es studierte sodann ASO [3]) an Wasserkulturen von Gerste, Weizen, Reis, Sojabohne und Allium Cepa planmäßig dieses Verhältnis und suchte das optimale Verhältnis zwischen Ca und Mg zu ermitteln. Dasselbe war nicht überall gleich. Während für junge Triticumpflanzen und Reis das beste Verhältnis CaO : MgO = 1 : 1 war, entwickelte sich Gerste am besten, wenn doppelt so viel Ca geboten war als Mg, Soja hispida, wenn der Kalkgehalt der Nährlösung den Mg-Gehalt um das 2—3fache übertraf; für Allium waren die Relationen 2 : 1 und 1 : 1 die besten. Im Anschlusse daran stellte FURUTA [4]) fest, wie die Kalk- und Magnesiadüngung im Boden vorgenommen werden muß, damit der beste Ertrag erzielt werde. Er fand das optimale Verhältnis von $\frac{CaO}{MgO}$ für Buchweizen $\frac{3}{1}$, für Kohl $\frac{2}{1}$ und für Hafer $\frac{1}{1}$. Für Gewächse mit großen Blattflächen erwies sich im allgemeinen ein relativ höherer Kalkgehalt des Substrates als notwendig. Ist der Kalkgehalt im Verhältnisse zum Mg-Gehalte des Substrates vorteilhaft, so entwickeln sich sehr reichlich Wurzelhaare, während bei zu reichlicher Gegenwart von Mg die Wurzelentwicklung leidet. O. LOEW [5]) hat hierauf, auf den Erfahrungen seiner Schüler fußend, die Wichtigkeit der Ermittlung des „Kalkfaktors“, wie das Verhältnis $\frac{CaO}{MgO}$ im Substrate genannt wurde,

1) O. LOEW, Flora 1892, p. 381. — 2) LOEW u. HONDA, Bull. Agric. Coll. Vol. II, No. 6 (1896). — 3) K. ASO, ibid., Bd. IV, p. 361 (1902); Bd. VI, p. 97 (1904). Auch T. KATAYAMA, ibid., Vol. VI, p. 103 (1904). — 4) T. FURUTA, ibid., p. 371. — 5) O. LOEW, The Relation of Lime and Magnesia to Plant Growth, Washington 1901; Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. IV, p. 381 (1902).

in ausführlicher Darlegung hervorgehoben. Resultate, welche mit allen diesen Feststellungen übereinstimmen, haben auch die Studien von ASO[1]) über die auf allzu Mg-reichem Boden an Morus auftretende Blattkrankheit ergeben, sowie die Experimente, welche DAIKUHARA[2]) anstellte, um das bestwirkende Verhältnis von $\frac{CaO}{MgO}$ für Phaseolus zu erfahren. Es ist aber auch auf die Arbeiten von ULBRICHT[3]) und besonders jene von BRUCH[4]) hinzuweisen, welche diese Tatsachen teilweise noch von anderen Seiten beleuchten. LOEW war bei seinen Studien zu dem allgemeinen Resultate gekommen, daß ein Organ um so mehr Kalk enthalte, und einen um so größeren „Kalkfaktor" benötige, je größer seine Zellmasse sei, und daß „Kalkproteinverbindungen" in Zellkern und Chloroplasten in solchen Organen in viel größerer Quantität vorhanden sein müßten. Bei magnesiumreicher und kalkarmer Nahrung soll sich nach LOEWS Hypothese das Mg an Stelle des Ca setzen, was Desorganisationserscheinungen an Kern und Chlorophyllkörnern zur Folge hätte[5]). Auch verdanken wir LOEW die Kenntnis der interessanten Tatsache, daß Oxalsäure ähnliche toxische Wirkungen entfaltet, wie allzureichliche Mg-Zufuhr. Dies deutet LOEW ebenfalls dahin, daß die Oxalsäure den „Kalkproteinverbindungen" den Kalk entreiße, und infolge dieses Umstandes Degenerationserscheinungen, ähnlich wie Mg-Zufuhr, bedinge. Gerade die parallelen, durch Oxalsäure verursachten Erscheinungen müssen uns jedoch auf den Gedanken bringen, daß die Mg-Wirkung nichts Spezifisches ist, sondern Symptome bedingt, welche auf anderem Wege ebenfalls hervorgerufen werden können. In der Tat berichtete BENECKE[6]), daß auch andere Salze und Salzgemische ($KNO_3 + KH_2PO_4$) Erkrankungen bei Wasserkulturpflanzen erzeugen können, die genau wie die von LOEW studierte Mg-Wirkung durch Ca-Zusatz paralysiert werden können. LOEW gab in letzter Zeit an, daß Baryt und Strontian ähnliche Wirkungen entfalten, wie Magnesia. Doch konnte BRUCH nicht finden, daß sich Kalkmangel in Ca-freien Lösungen durch Ba oder Sr heilen läßt. BRUCH fand zwar, daß Weizenkeimlinge in reinen Mg-Salzlösungen länger am Leben blieben, als in kalkfreien, alle übrigen notwendigen Salze enthaltenden Nährlösungen; doch bestreitet er, daß immer der Tod der Pflanzen in Ca-freien Lösungen früher eintreten müsse, als in Ca- und Mg-freien Kulturen. Ich will schließlich auf die Arbeiten von DOJARENKO[7]) und GÖSSEL[8]) hinweisen, die gleichfalls gezeigt haben, daß die physiologischen Wechselbeziehungen zwischen Ca und Mg nicht so einfach liegen, wie sie die LOEWsche Hypothese darstellt, und der Kalk nicht schlechtweg einen Mg-Überschuß paralysiert. Alles in allem, haben wir es mit komplizierten physiologischen Gleichgewichtserscheinungen zu tun, an denen Ca und Mg hervorragend beteiligt sind, und ich will daran erinnern, daß es nicht ohne Analogon dasteht, daß das Ca-Ion entgiftende Wirkungen besitzt. LOEB[9]) fand, daß die Eier des Teleostiers

1) ASO, Bull. of Coll. of Agric. Tokyo, Vol. V, p. 495 (1903). — 2) G. DAIKUHARA, ibid., p. 501. — 3) R. ULBRICHT, Landw. Versuchstat., Bd. LII, p. 383 (1899); Bd. LVII, p. 103 (1902). — 4) P. BRUCH, Landw. Jahrb. 1901, Erg.-Bd. III, p. 127. — 5) Vgl. O. LOEW, l. c., u. Landw. Jahrb., 1902 u. 1903; Flora 1903, p. 489, und früher Flora 1892, p. 381; Bot. Centr., Bd. L, p. 72 (1892); Landw. Jahrb., Bd. XXXIV, p. 131 (1905). — 6) BENECKE, Bot. Ztg., 1898, Abt. I, p. 93; 1903, Abt. I, p. 79; 1904, Abt. II, p. 115. — 7) A. DOJARENKO, Bot. Centr., Bd. XCV, p. 470 (1904). — 8) FR. GÖSSEL, Verhandl. Ges. deutsch. Naturf. Kassel, 1903, Bd. II (1), p. 101. — 9) J. LOEB, Amer. Journ. Physiol., Vol. III, p. 327 (1900); Pflüg. Arch., Bd. LXXX, p. 229 (1900); Bd. LXXXVIII, p. 68 (1902).

Fundulus in reiner, dem Seewasser isotonischer NaCl-Lösung rasch zugrunde gehen, daß man aber durch eine Reihe mehrwertiger Kationen die schädliche Wirkung des Na-Ion äquilibrieren kann. 1 Äquivalent Ca-Ionen entgiften 1000 Äqu. Na-Ionen! Froschmuskeln zucken andauernd in Lösungen von Na-Salzen, hören aber auf nach Zusatz einer kleinen Menge eines mehrwertigen Ions, wie Ca, Sr, Mg, Be, Co. Mn, Al [LOEB [1]]. Für die Mineralstoffernährung der Wurzeln sind diese Fragestellungen nun ebenfalls da und harren ihrer experimentellen Beantwortung. Die LOEWsche Hypothese erklärt wohl einen Teil der Erscheinungen, doch glaube ich, daß sie nicht von genügend allgemeinen Gesichtspunkten aus die Sachlage beurteilt, wenn sie einseitig den ja unleugbar in vielen Fällen sehr wichtigen Antagonismus zwischen Ca und Mg hierbei in den Vordergrund stellt.

III. Das Eisen und andere Schwermetalle. Es gelang 1843 zuerst E. GRIS [2]) nachzuweisen, daß bei gänzlicher Abwesenheit von Eisenverbindungen im Substrate die Blätter der Pflanzen bleichsüchtig, chlorotisch werden, und daß man diese Erkrankung durch Darreichung von Eisensalzen in kleiner Menge sicher heilen könne. SALM-HORSTMAR konnte diese Entdeckung voll bestätigen, und Untersuchungen von J. SACHS [3]), STOHMANN [4]), MOLISCH [5]) haben diese merkwürdige Erscheinung, welche durch die Konstatierung der Abwesenheit von Eisen im Chlorophyllfarbstoff (Bd. I p. 463) noch interessanter geworden ist, in allen Details mit Evidenz sichergestellt. Gewöhnlich fügt man den Wasserkulturen etwas Eisenphosphat, Eisensulfat oder Eisenchlorid zu, also mit gleichem Erfolge das zwei- und dreiwertige Eisen-Ion. Doch sind auch eine Anzahl komplexer eisenhaltiger Ionen und wahrscheinlich auch eisenhaltige Nichtelektrolyte mit Erfolg anwendbar. So kann Ferrocyankalium nach KNOP [6]) und WAGNER [7]) statt der einfachen Fe-Ionen dargereicht werden, auch weinsaures Eisenoxydkali u. a. komplexe Ionen. Doch wäre eine systematische Prüfung erwünscht, welche Eisenverbindungen tauglich sind. MOLISCH hat gezeigt, daß so kleine Eisenmengen ausreichend sind, daß bei Phaseolus multiflorus ohne Amputierung der Kotyledonen nie rein weiße Blätter zu erzielen sind, hier genügt offenbar der in den Keimblättern vorhandene Eisenvorrat, um auf sehr lange Zeit hochgradige Chlorose zu verhindern.

In Wiese, Feld und Wald ist Chlorose keine häufige Erscheinung: in Gärten aber, wo es gilt, das Wachstum der Pflanzen möglichst üppig und schnell zu gestalten, gehört diese Erkrankung nicht zu den Seltenheiten, und SACHS hat zu ihrer Heilung treffliche praktische Ratschläge gegeben (1888 l. c.). Besonders die Fälle, in denen man im Freien ganz vereinzelte chlorotische Pflanzenindividuen unter vielen Hundert normalen Pflanzen findet, weisen darauf hin, daß nicht immer ausge-

---

1) J. LOEB, Pflüg. Arch., Bd. XCI, p. 248 (1902); Bd. CI, p. 340; Bd. CIII, p. 503 (1904). Vgl. auch C. HERBST, Arch. Entwicklungsmech., Bd. XVII, p. 306 (1904). Nach SABBATANI (Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1331) gibt es auch einen Antagonismus zwischen Trinatriumcitrat u. Ca. Für die Ciliarbewegung vgl. R. S. LILLIE, Amer. Journ. of Physiol., Vol. X, p. 419 (1904). — 2) EUSÈBE GRIS, De l'action de comp. ferrug. sur la végétation, 1843. Ferner A. GRIS, Ann. chim. phys. (4), Tome VII, p. 201 (1857). — 3) J. SACHS, Flora 1862; Experimentalphysiologie (1865), p. 142; Naturwiss. Rundschau, 1886, p. 257; Arb. bot. Inst. Würzburg, Bd. III, p. 433, 559 (1888). — 4) STOHMANN, Landw. Versuchstat., Bd. VI, p. 350 (1864). — 5) H. MOLISCH, Pflanze u. Eisen (1892), p. 90. — 6) KNOP, Ber. sächs. Ges. Leipzig, (1869), Bd. XXV, p. 8. — 7) WAGNER, Landw. Versuchstat., Bd. XIII, p. 74 (1870).

sprochener Eisenmangel im Bodensubstrat die Chlorose erzeugen muß. Abnorm gesteigerter Eisenbedarf, wie er bei sehr raschem Wachstum von zurückgeschnittenen Baumkronen eintreten kann, genügt, um wenigstens schwach und vorübergehend Chlorose zu erzeugen. Daß Stoffwechselanomalien es ebenfalls bedingen können, daß einzelne Sprosse für ihr Wachstum nicht genügend Eisen erhalten, ist leicht möglich, und so mögen sich viele noch nicht hinreichend aufgeklärte Vorkommnisse von Chlorose im Freien erklären. Auch die von HEINRICHER [1]) bei autotroph gezüchteten Hemiparasiten aus den Gattungen Euphrasia und Odontites beobachteten Chloroseerscheinungen gehören in dieses Gebiet mit hinein. Wenn auch Spuren von Eisen keinem Ackerboden fehlen, und die Menge, wie die Erfahrung lehrt, stets ausreichend ist, um Chlorose der Pflanzen zu verhindern, so kann es besonders bei sehr gesteigerter Pflanzenproduktion nicht ohne Vorteil in bestimmten Fällen sein, Eisendüngung anzuwenden. Hierbei ist auch zu beachten, daß die Eisenverbindungen durch chemische Reizwirkungen die Pflanzenproduktion entschieden steigern, sobald ihre Dosis nicht ein gewisses Maximum überschreitet. Dieses liegt aber nach THOMSON [2]) sehr niedrig. Schon 0,0005 Proz. lösliches Eisensalz tötet in einigen Tagen die Würzelchen von Wasserkulturpflanzen ab, und zweifellos könnten durch größere Beimengungen von Eisenvitriol zum Dünger, wie es zu Desinfektionszwecken bei Abtrittdünger vorkommen kann, eventuell Schädigungen von Kulturen eintreten [3]). Doch erfolgen rasch Umsetzungen der löslichen Eisensalze im Boden, und es ist eine bekannte Tatsache, daß im Humusboden die zugeführten Eisenverbindungen bald in unlösliche Formen übergeführt werden, teils durch chemische Umsetzungen, teils mögen auch Speicherungs-, Lösungs- und Adsorptionswirkungen mit in Frage kommen. Mehrfach wurde über günstige praktische Erfolge durch Eisensulfatdüngung berichtet, so von KÖNIG [4]) und besonders von GRIFFITHS [5]). Vielleicht sind hierbei tatsächlich chemische Reizwirkungen im Spiele, doch wird von KELLNER [6]) und anderen Agrikulturchemikern, eine „indirekte" Wirkung der Eisensulfatdüngung durch Aufschließung und Umsetzung von Bodenbestandteilen in den Vordergrund gestellt. Durch reichliche Eisendüngung wird wohl meist der Eisengehalt der Pflanzen erheblich gesteigert werden können [7]).

Es wurde von verschiedenen Seiten [SACHS, BIRNER und LUCANUS, WAGNER, RISSE, KNOP, SPAMPANI [8])] geprüft, ob das Eisen in seinen physiologischen Wirkungen durch andere verwandte Grundstoffe, in erster Linie durch Mangan, durch Nickel, Kobalt, ersetzbar sei, doch wird übereinstimmend berichtet, daß dies nicht der Fall ist, und selbst Mn vermag Chlorose nicht zu heilen.

1) E. HEINRICHER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXII, p. 442 (1898). — 2) A. THOMSON, Beihefte bot. Centr., 1893, p. 496. — 3) Vgl. SACHSSE, Agrik.-Chem. (1888), p. 505. — 4) J. KÖNIG, Landw. Jahrb., Bd. XII, p. 837. — 5) A. B. GRIFFITHS, Journ. chim. soc., Tome XLVII, p. 46 (1885); 1883, Tome I, p. 195; 1886, Tome I, p. 114. — 6) O. KELLNER, Landw. Versuchstat., Bd. XXXII, p. 365 (1886). Vgl. auch F. BRACCI u. A. SUCCI, Just bot. Jahresber., 1888, Bd. I, p. 22; P. PICHARD, Compt. rend., Tome CXII, p. 1455 (1891). — 7) Vgl. hierzu z. B. O. v. CZADEK, Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., Bd. VII, p. 65 (1904). — 8) SACHS, Exper.-Phys., p. 144 (1865); BIRNER u. LUCANUS, Versuchstat., Bd. VIII, p. 140 (1866); WAGNER, ibid., Bd. XIII, p. 72 (1871); RISSE, zit. bei SACHS l. c.; KNOP, Kreislauf des Stoffes (1868), p. 614; G. SPAMPANI, Just bot. Jahresber., 1891, Bd. I, p. 27.

In der Asche der verschiedenen Pflanzenorgane läßt sich das Eisen mit Leichtigkeit mit den Fe-Ionen-Reagentien nachweisen, nicht aber, wie MOLISCH (l. c., 1892) ausführlich gezeigt hat, in frischen Geweben. Die Methode, die MOLISCH zum Nachweise dieses „maskierten Eisens" einschlug (längere Behandlung mit konzentrierter Kalilauge und nachherige Anstellung der Berlinerblauprobe mit Ferrocyankali), empfiehlt sich aus praktischen Gründen nicht, weil die Gewebe minimale Eisenspuren aus der Lauge energisch speichern. In vielen Fällen gelangt man, wie gleichfalls MOLISCH zeigte, durch Blutlaugensalz und reinste Salzsäure ebenfalls zum Ziele. Doch empfiehlt QUINCKE[1]) Vorsicht, da aus Ferrocyankali bei HCl-Einwirkung selbst Berlinerblau entstehen kann. Am geeignetsten dürfte wohl zum mikrochemischen Eisennachweis die Überführung in Schwefeleisen durch gelbes Schwefelammonium sein, eventuell nach vorheriger Behandlung mit BUNGES salzsaurem Alkohol bei 55° (90 Teile 95-proz. Alkohol + 10 Teile 25-proz. HCl) [MACALLUM[2]), QUINCKE]. Daß sich, wie GRIFFITHS angab, in den Zellen Kristalle von Eisenvitriol finden können, sobald Ferrosulfat reichlich dargereicht wurde, ist wohl sicher eine Täuschung. Über die im Pflanzenorganismus vorkommenden organischen Eisenverbindungen ist noch sehr wenig bekannt. In erster Linie hat man wohl an eisenhaltige Nukleinsäuren zu denken, die auch sonst bekannt sind. Tatsächlich gewann PETIT[3]) aus Gerstenkörnern mittelst der zur Isolierung von Nukleinen anzuwendenden Extraktionsmethoden ein eisenhaltiges Nukleinpräparat. Dasselbe soll auch durch die Wurzeln dargeboten resorbiert werden und günstig auf das Wachstum einwirken; allerdings ist nicht sicher nachgewiesen, ob das Nuklein unzersetzt zur Resorption kam. Auch SUZUKI[4]) gelang es, aus Samen und Blättern mit verdünntem Alkali eine durch verdünnte Essigsäure fällbare nukleinartige Substanz zu extrahieren, welche die Hauptmenge des Gesamt-Fe enthielt. Das von STOKLASA[5]) aus Zwiebeln erhaltene, dem Hämatogen BUNGES analoge Präparat konnte SUZUKI nicht darstellen. In den mit Äther, Alkohol oder Wasser hergestellten Organextrakten fand SUZUKI kein Eisen.

Das sehr reichliche Vorkommen von Eisenverbindungen in den Fruchtschalen von Trapa, welches GORUP BESANEZ[6]) zuerst beobachtete und in einigen anderen Organen höherer Pflanzen wurde bereits verschiedentlich erwähnt.

Mangan und Tonerde sind fast in jeder Bodenart verbreitete Substanzen, welche in kleiner Menge fast immer zur Resorption durch die Wurzeln kommen müssen. PICHARD[7]) behauptete sogar, daß das Mangan allenthalben im Pflanzen- und Tierreich in kleinen Mengen verbreitet sei. Schon die älteren Forscher, besonders FÜRST ZU SALM-HORSTMAR[8]), befaßten sich mit der Frage, ob diese Substanzen eine wichtige Rolle bei der Ernährung der Pflanzen durch die Bestandteile des Bodens spielen. Durch die Wasserkulturmethode wurde später endgültig sichergestellt, daß sowohl Aluminium- als Manganverbindungen durchaus entbehrlich sind, und wir wissen derzeit noch von keinem Falle, in welchem

1) H. QUINCKE, Arch. exp. Path., Bd. XXXVII, p. 183 (1896). — 2) A. B. MACALLUM, Quarterly Journ. Micr. Sci., Vol. XXXVIII, p. 175 (1895). — 3) P. PETIT, Compt. rend., Tome CXVII, p. 1105 (1894). — 4) U. SUZUKI, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. IV, p. 260 (1901). — 5) STOKLASA, Compt. rend., Tome CXXVII, p. 282 (1898). — 6) E. v. GORUP BESANEZ, Lieb. Ann., Bd. C, p. 106 (1856). — 7) P. PICHARD, Compt. rend., Tome CXXVI, p. 1882 (1898). — 8) SALM-HORSTMAR, Journ. prakt. Chem., Bd. XL, p. 302 (1847); ferner A. ADERHOLDT, Lieb. Ann., Bd. LXXXII, p. 111 (1852).

solche Verbindungen wesentlich in das Getriebe des Stoffwechsels eingreifen würden. Nur die schon in älterer Zeit bekannte Wirkung von Alaun und tonerdehaltigen Bodenarten auf die Erzeugung blauer Blüten bei Hydrangea hortensis, welche MOLISCH[1]) in neuerer Zeit bestätigt hat, ist hier zu erwähnen. Obwohl von löslichen Al-Verbindungen nur Kalialaun und Aluminiumsulfat untersucht wurden, darf man wohl annehmen, daß die Wirkung vom Al^{+++}-Ion abhängt. Sie ist aber keine spezifische, Eisensalze haben dieselbe Wirkung. Für Mangan, Ni, Co ließ sich der Effekt auf die Blütenfarbe nicht nachweisen. MOLISCH nimmt an, daß es sich um die Bildung blauer Anthokyanverbindungen handle; jedenfalls gelingt es in Schnitten, die Bläuung des roten Blütenfarbstoffes durch Al und Fe ·in ähnlicher Weise hervorzurufen. Näher bestimmt ist die Art der Reaktion noch nicht. Möglich, daß es sich um Bildung schwerlöslicher Al- und Fe-Phosphate im anthokyanhaltigen und alkaliphosphathaltigen Zellsaft handelt, wobei leicht alkalische Reaktion eintreten kann. Mit allen Anthokyanen scheint der Versuch nach MOLISCH aber nicht zu gelingen. Mangan kann gegebenen Falles als Wachstumsreiz wirken[2]).

Die Tonerde- und Manganverbindungen des Bodens sind sehr wenig lösliche Stoffe und deshalb gelangt sehr wenig hiervon in die Pflanzen. Trotzdem kommen Fälle genug vor, in denen man tatsächlich von Speicherung des Al oder Mn sprechen kann. Zahlreiche Analysenergebnisse über Mn- und Al-Gehalt der verschiedenartigsten Pflanzenorgane finden sich in WOLFFS Aschenanalysen zusammengestellt, auf welche verwiesen werden kann, ebenso in verschiedenen Teilen der vorausgehenden Kapitel dieses Buches. Dort wurde auch bereits dargelegt, daß der Tonerdegehalt bei einzelnen Gewächsen, wie bei Symplocos oder Lycopodiumarten, ein relativ sehr hoher ist. In der Regel ist aber nicht über 0,5 Proz. der Reinasche an Tonerde vorhanden. Von neueren Arbeiten, welche Aluminiumbestimmungen in Pflanzenaschen ausführlicher berücksichtigen, seien jene von YOSHIDA, COUNCLER und RICCIARDI[3]) erwähnt. Nach BERTHELOT und ANDRÉ[4]) pflegen die Wurzeln mehr Tonerde zu enthalten als die Blätter. Äußerst viel Aluminium fand H. SMITH[5]) im Stamm der australischen Proteacee Orites excelsa R. Br., woselbst Ablagerungen von basischem bernsteinsaurem Aluminium vorkommen. Die Holzasche weist 36—79,6 Proz. Aluminiumgehalt auf. Andere Proteaceen enthalten keine großen Al-Mengen.

Mangan findet sich im Boden viel spärlicher als Tonerde; trotzdem zeigen viele der erwähnten Befunde hohen Mangangehalt der Pflanzenaschen. In der Pflanzenasche ist Mangan meist als Phosphat zugegen; werden solche manganhaltige Aschen zuerst mit Wasser, und sodann mit phosphorsäurehaltiger Salpetersäure extrahiert, so verbleibt ein violetter Rückstand: nach CAMPANI[6]) eine recht empfindliche Manganprobe. Von neueren Angaben über Manganvorkommen seien erwähnt

1) H. MOLISCH, Bot. Ztg., 1897, Abt. I, p. 49. Hier die ältere Literatur über den Gegenstand. — 2) Vgl. die Angaben von LOEW u. HONDA, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. VI, p. 125 (1904); FUKUTOME, ibid., p. 137; ASO, ibid., p. 131, NAGAOKA, ibid., p. 135. — 3) H. YOSHIDA, Journ. chem. soc., 1887, Vol. I, p. 748; COUNCLER, Bot. Centr., Bd. XL, p. 97 (1889); L. RICCIARDI, Gazz. chim. ital., Vol. XIX, p. 150 (1890); R. GAZE, Apothek.-Ztg., Bd. V, p. 9 (1890). — 4) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXX, p. 288 (1895). — 5) H. G. SMITH, Chem. News, Vol. LXXXVIII, p. 135 (1903). — 6) G. CAMPANI, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 82 (1877). Eine weitere Methode wendete J. GÖSSL an: Beiheft. Bot. Centr., Bd. XVIII (1), p. 121 (1904).

diejenigen von LIPPMANN[1]), Zuckerrübenasche betreffend; die Analysen von COUNCLER[2]), die Untersuchungen von MAUMENÉ[3]), welche für Getreide einen Gehalt von $^1/_{5000}$ bis $^1/_{15000}$ Mn an organische Säuren gebunden ergaben, ferner einen sehr hohen Gehalt der Tabakasche an Mn, Mn vorkommen in Tee, Kaffee etc.; jene von FLÜCKIGER[4]) über reichliches Manganvorkommen bei Strychnos Ignatii Berg.; über Mangan bei Vitis vinifera von CAMPANI[5]) und COMBONI[6]). Nach FLÜCKIGER[7]) sind auch die Zingiberaceen sehr manganreiche Pflanzen, und für Trapa natans hat schon GORUP BESANEZ den reichlichen Mn-Gehalt der Fruchtschalen aufgefunden, was FLÜCKIGER auch für andere Trapaarten bestätigte.

In welchen Verbindungen Aluminium und Mangan im Pflanzenorganismus vorkommen, ist durchaus unbekannt.

Nickel sowie Kobalt sind viel giftiger als Eisen und Mangan und wurden nur in sehr seltenen Fällen, im Eichenholze durch FORCHHAMMER[8]), Kobalt auch bei australischen Proteaceen von SMITH, in pflanzlichen Geweben als aus dem Boden durch die Wurzeln aufgenommene Mineralsubstanzen nachgewiesen. Desto häufiger und verbreiteter kommen Spuren von Kupfer vor. Schon den älteren Chemikern, wie MEISSNER, DUFLOS und SARZEAU[9]) war das häufige Vorkommen kleiner Kupfermengen in verschiedenartigen Pflanzenorganen bekannt. Nach VEDRÖDI[10]) pflegen gewöhnliche Garten- und Ackerböden meist 0,06—0,08 Proz. CuO zu enthalten; die Pflanzen enthalten zum Teil mehr. VEDRÖDI fand im Eichenholze 0,06 Proz., Eichenblättern 0,02 Proz., Quercusfrüchten 0,04 Proz. CuO; Getreidearten enthielten 0,11—0,35 Proz. CuO; Buchweizen 0,87 Proz.; Faba 0,38 Proz.; Mais 0,06—0,39 Proz. CuO. In Capsicumfrüchten wurden 0,4 Proz. Cu gefunden. LEHMANN[11]) konstatierte bei Pflanzen auf kupferhaltigem Boden, einem Steinbruch, wo 1 kg Boden 2,71—3,94 g Kupfer enthielt, bei Thymus Serpyllum pro kg Pflanzentrockensubstanz 187,5 und 223 mg Cu, Taraxacum officinale 320 mg, Galium Mollugo: Stengel mit Blättern 83,3 mg und Wurzel 200 mg Cu; Viola hirta: Blätter 160,7 mg, Wurzelstock mit Wurzeln 327,3 mg, Stengel 560 mg Cu; Festuca ovina 395 mg CuO. Wir nehmen also mit unserer Pflanzennahrung stets Kupferspuren auf, und wenn man die Cu-Mengen aus Geschirren etc. mitberücksichtigt, so kann man nach LEHMANN die tägliche Cu-Zufuhr mit etwa 150—200 mg Cu veranschlagen. Cicer arietinum enthält nach PASSERINI[12]) 0,82 Proz. Cu; DUCLAUX[13]) fand in Cacaosamen im Nährgewebe 0,0021—0,004 Proz. Kupfer, in den Samenschalen 0,0035—0,0250 Proz. RUTHERFORD[14]) fand zahlreiche Proben von Samen der Strychnos nux vomica kupferhaltig. Bei Quercus macrocarpa beträgt nach den von MAC DOUGAL[15]) mitgeteilten Analysen FRANKFORTERS der

1) E. O. v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 3492 (1888); Bd. XXX, p. 3037 (1897). — 2) COUNCLER, Bot. Centr., Bd. XL, p. 97 (1889). — 3) E. MAUMENÉ, Journ. pharm. chim. (5), Tome X, p. 229 (1884); Compt. rend., Tome XCVIII, p. 1056 (1884), ibid., p. 1416. — 4) FLÜCKIGER, Arch. Pharm., 1889, p. 145. — 5) G. CAMPANI, Gazz. chim. ital., Vol. XIV, p. 515 (1884). — 6) E. COMBONI, Just bot. Jahresber., 1888, Bd. I, p. 25; ferner RICCIARDI, l. c. — 7) FLÜCKIGER, Pharm. journ. Tr., Vol. XVI, p. 621 (1885). — 8) FORCHHAMMER, Lieb. Ann., Bd. XCV, p. 86 (1855). — 9) W. MEISSNER, Schweigg. Journ., Bd. XVII, p. 340, 436 (1816); PHILLIPS, Ann. chim., phys. (2). Tome XIX, p. 76 (1821); DUFLOS u. SARZEAU, ibid. (2), Tome XLIV, p. 334 (1830). — 10) V. VEDRÖDI, Chemik.-Ztg., Bd. XVII, p. 1932 (1894); Bd. XX, p. 399 (1896). — 11) K. B. LEHMANN, Arch. Hyg., Bd. XXIV; p. 1—83 (1895); Bd. XXVII, p. 1 (1896); TSCHIRCH, Das Kupfer, 1893. — 12) N. PASSERINI, Just bot. Jahresber., 1891, Bd. I, p. 29. — 13) DUCLAUX, Bull. soc. chim., 1872, p. 33. — 14) H. J. RUTHERFORD, Pharm. journ. Tr. (4), No. 1661, p. 343 (1902). — 15) MAC DOUGAL, Bot. Gaz., Vol. XXVII, p. 68 (1899).

Cu-Gehalt des Holzes 500 mg im Kilo Substanz. Nach MAC DOUGAL soll sich hie und da in Holzzellen, Gefäßen und Markparenchymzellen fein verteiltes metallisches Kupfer finden. Die Caryophyllacee Polycarpaea spirostylis soll nach SKERTCHLY geradezu ein Indikator für kupferreichen Boden sein. Nach HECKEL[1]) soll die Samenschale von Odyendea gabunensis (Pierre) Engl. [Quassia gabunensis] sogar 0,698 Proz. Cu in ihrer Asche enthalten, obwohl dieser Baum nicht auf kupferreichem Boden wächst.

Die Bestimmung der kleinen Kupfermengen wurde von LEHMANN auf kolorimetrischem, von VEDRÖDI[2]) auf gewichtsanalytischem Wege vorgenommen; die letztere verdient wohl den Vorzug, obwohl man Gefahr läuft, auch andere Stoffe mit dem Cu mitzuwägen[3]). Als empfindliche qualitative Kupferproben wurden angegeben die Blaufärbung kupferhaltiger Lösungen beim Stehen mit überschüssigem Ammoniak und etwas Phenol oder etwas Resorcin [JAWOROWSKI[4])]; ferner die Aloinreaktion (vgl. p. 533), welche nach BEITTER[5]) noch in einer Verdünnung einer $CuSO_4$-Lösung von 1 : 100,000 deutlich auftritt.

LEHMANN vermutet, daß im Organismus Kupfereiweißverbindungen vorkommen; doch ist Näheres über die Cu-Verbindungen in Pflanzen nicht bekannt. Kupfersalze wirken als Wachstumsreiz; es ist aber bei Mais nach HASELHOFF[6]) schon 5 mg $CuSO_4$ auf 1 Liter Nährlösung deutlich toxisch; bei Bohne erzeugt die doppelte Konzentration Blattflecken.

Kein seltenes Vorkommnis bildet ferner ein ziemlich reicher Gehalt an Zink in der Asche von Pflanzen auf zinkreichem (Galmei-)Boden, was schon lange bekannt ist. RISSE[7]) fand bei dem auf Galmeiboden bei Aachen wachsenden Thlaspi alpestre in der Asche der Wurzel 1,66 Proz., des Stengels 3,28 Proz. und der Blätter sogar 13,12 Proz. Zinkoxyd. Später wiesen LECHARTIER und BELLAMY[8]) Spuren von Zink auch in Weizenkörnern, amerikanischem Mais, Gerste, Wicke, Bohnen nach, während der Nachweis bei Beta, Maisstengeln, Trifolium mißlang. In Molinia altissima vom Galmeiboden bei Raibl in Kärnten fand HATTENSAUR[9]) 0,265 Proz. der Asche an Zink. Die oberschlesische Galmeiflora wurde in neuerer Zeit durch JENSCH[10]) und LABAND[11]) untersucht. JENSCH erhielt für Tussilago Farfara und Polygonum aviculare recht hohe Werte für den Gehalt der Asche an kohlensaurem Zink:

	Tussilago			Polygonum		
	Blattstiele	Spreiten	Wurzeln	Wurzeln	Stengel	Blätter
von Halde I	2,51 Proz.	1,75 Proz.	2,90 Proz.	1,77 Proz.	2,25 Proz.	1,24 Proz.
„ „ II	3,26 „	1,63 „	2,83 „	1,93 „	2,86 „	1,49 „

Da nach BAUMANN[12]) schon 1—5 mg $ZnSO_4$ im Liter den Grenzwert der toxischen Wirkung darstellen und auch STORP und KÖNIG[13]),

1) E. HECKEL, Bull. soc. bot., Tome XLVI, p. 42 (1899). — 2) VEDRÖDI, Chemik.-Ztg., Bd. XX, p. 584 (1896). — 3) Hierzu H. PAUL u. COWNLEY, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 564. — 4) A. JAWOROWSKI, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 770. — 5) A. BEITTER, Ber. pharm. Ges., Bd. X, p. 411 (1900). — 6) E. HASELHOFF, Landw. Jahrb., Bd. XXI, p. 263 (1892). — 7) RISSE, zit. in SACHS, Experim.-Physiol. (1865), p. 153. Vgl. auch E. FRICKE, Chem. Centr., 1900, Bd. II, p. 769. 8) LECHARTIER u. F. BELLAMY, Compt. rend., Tome LXXXIV, p. 687 (1877). — 9) G. HATTENSAUR, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. IC (IIb), p. 29 (1890). — 10) ED. JENSCH, Zeitschr. angew. Chem., 1894, p. 14; Chem. Centr., 1894, Bd. I, p. 281. — 11) L. LABAND, Zeitschr. Untersuch. Nahr.- u. Genußmitt., Bd. IV, p. 489 (1901). — 12) A. BAUMANN, Landw. Versuchstat., Bd. XXXI, p. 1 (1884). — 13) F. STORP, Landw. Jahrb., 1883, p. 795.

sowie NOBBE, BAESSLER und WILL[1]) die Zinksalze sehr toxisch fanden (schädlicher als Blei), so müssen bei den Galmeipflanzen bestimmte Schutzeinrichtungen getroffen sein, welche eine Berührung des Protoplasmas mit schädlichen Zinkkonzentrationen verhüten. Wahrscheinlich wird das Zink in einer außerordentlich verdünnten unschädlichen Lösung durch die Wurzeln resorbiert und dann in einer zweckentsprechenden noch näher festzustellenden Weise gespeichert. Die merkwürdige Beobachtung von STORP, wonach Zinksulfat im Dunkeln auf Gräser fast gar nicht schädlich einwirkt, während es bei belichteten Keimlingen sehr heftige toxische Effekte entfaltet, bleibt noch näher zu verfolgen. Sehr kleine Konzentrationen von Zinksalzen wirken wohl allgemein als Wachstumsreiz. Früher waren gewisse formative Reizerfolge der Zinkresorption in einigen auf Galmeiboden vorkommenden Standortsvarietäten gesehen worden (z. B. bei Viola lutea f. calaminaria), was aber nach HOFFMANN[2]) nicht zutrifft.

Auch Blei ist mehrfach als natürlich vorkommender Pflanzenbestandteil nachgewiesen. In Molinia altissima vom bleihaltigen Boden zu Raibl in Kärnten fand HATTENSAUR 2,041 Proz. Blei in der Gesamtasche. Über Aufnahme von Bleiverbindungen durch die Wurzeln sind Angaben von PHILIPPS, NOBBE, KNOP[3]) und anderen Forschern vorhanden. Selbst minimale Quecksilbermengen wurden als seltenes Vorkommnis in Pflanzen konstatiert [GORUP BESANEZ[4])]. Nachgewiesen ist ferner Thallium [BÖTTGER, KNOP[5])], sodann Titan, welches schon ADERHOLDT 1852 in Pflanzen auffand. Nach WAIT[6]) scheint Titan sogar nicht selten als Pflanzenaschenbestandteil vorzukommen. Dieser Autor fand an TiO_2 in der Asche von Eichenholz 0,31 Proz., Apfel- und Birnbaumholz 0,21 Proz., in Äpfeln 0,11 Proz., in Faba 0,01 Proz., Gossypiumsamen 0,02 Proz. Für Uran- und Chromverbindungen untersuchte KNOP (l. c., 1885) die Möglichkeit einer Resorption durch die Wurzeln von Mais in Wasserkultur. Er konnte aber eine Aufnahme dieser Substanzen nicht konstatieren. Hingegen gibt COUPIN[7]) an, daß chromsaure Salze und Dichromate toxische Wirkungen auf keimende Gramineen entfalten. Zinngehalt wies FORCHHAMMER bei einigen Holzarten nach. Vanadin ist nach LIPPMANN[8]) mitunter in nicht unerheblicher Menge in der Schlempekohle der Rübenzuckerfabrikation zu finden.

DEMARÇAY[9]) wies spektralanalytisch Spuren von Vanadin, Molybdän und Chrom in der Asche von Picea, Abies, Quercus, Populus, Carpinus und Vitis nach.

IV. Phosphorsäure und Arsen. Die Wichtigkeit und Unentbehrlichkeit einer hinreichenden Versorgung der Pflanzen mit Phosphorsäure und die außerordentliche Bedeutung der diesbezüglichen Resorptionstätigkeit der Wurzeln wird schon durch die ältesten Erfahrungen auf dem Gebiete der Mineralstoffphysiologie genügend eindringlich demonstriert. Ohne Phosphorsäurezusatz angesäte Keimlinge sterben schon

1) NOBBE, BAESSLER u. WILL, Landw. Versuchstat., Bd. XXX, p. 381 (1884). — 2) H. HOFFMANN, Bot. Ztg., 1875, p. 628. — 3) PHILIPPS, Bot. Centr., Bd. XIII, p. 364 (1883); NOBBE, BAESSLER, Versuchstat., Bd. XXX, p. 416 (1884); KNOP, Ber. sächs. Ges., 1885, p. 51. — 4) GORUP BESANEZ, Lieb. Ann., Bd. CXXVII, p. 248 (1864). — 5) BÖTTGER, Jahresber. Agrik.-Chem., 1864, p. 99; KNOP, Ber. sächs. Ges., 1885, p. 50. — 6) CH. E. WAIT, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XVIII, p. 402 (1896); CH. BASKERVILLE, ibid., Vol. XXI, p. 1099 (1899). — 7) H. COUPIN, Compt. rend., Tome CXXVII, p. 977 (1899). — 8) v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 3492 (1888). — 9) EUG. DEMARÇAY, Compt. rend.. Tome CXXX, p. 91 (1900).

nach kurzer Entwicklungszeit ab, weil ihr Phosphorsäurevorrat im Samennährgewebe aufgebraucht ist. Bei keinem anderen mineralischen Nahrungsbestandteil läßt sich der Fortgang der Resorption mit so großer Präzision verfolgen wie bei Phosphorsäure. Setzt man einer Wasserkultur das gewöhnlich als Phosphornahrung dargereichte KH_2PO_4 zu und bestimmt die Acidität der Lösung, so kann man selbst in den ersten Entwicklungsstadien der Pflanzen schon nach 24 Stunden einen erheblichen Rückgang im Aciditätstiter beobachten, indem die in H und HPO_4 schwach dissoziierten H_2PO_4-Ionen mit großer Schnelligkeit zur Resorption gelangen. Die Orthophosphorsäure ließ sich bisher durch keine der sauerstoffärmeren Säuren des Phosphors ersetzen[1]), und wenn Metaphosphorsäure und Pyrophosphorsäure wirksam sind, so sind sie es nur im Wege des Überganges in Orthophosphorsäure durch Wasseraufnahme. Es ist aber auch wahrscheinlich, daß die als möglich erkannte Resorption von Glyzerinphosphorsäure und Lecithinen [STOKLASA[2])] durch Phanerogamenwurzeln mindestens partiell auf Orthophosphorsäureresorption hinausläuft, da diese organischen Phosphorsäureester im Substrate durch Bakterientätigkeit leicht gespalten werden unter Bildung von H_3PO_4.

Im Boden finden nun die Pflanzenwurzeln die Phosphorsäure zum größten Teile als schwer lösliche Salze: Kalk-, Eisen-, Aluminiumphosphate vor, zum geringeren Teil als leichter lösliche Salze. Wie meist angenommen wird[3]), setzen sich die Kalkphosphate, in den Boden gebracht, bald in Eisen- und Tonerdephosphate um. Ob nun letztere, speziell die Fe-Phosphate, die wichtigsten Phosphorsäurequellen des Bodens darstellen, ist mindestens als generelle Behauptung doch noch nicht erwiesen. Wie SCHLOESING[4]), der Methoden zur Bestimmung der löslichen und unlöslichen Anteile der Phosphorsäure im Ackerboden ausgearbeitet hat, zeigte, ist die Menge dieser Anteile die Resultante in einem komplizierten chemischen Gleichgewichte. Man kann auch, wie zu erwarten, durch Extraktion mit verschieden stark angesäuertem Wasser einige Fraktionen von Phosphorsäure erhalten, wobei die Kalk- und Mg-phosphate die leichter löslichen, die Eisenphosphate die schwerer löslichen Anteile darzustellen scheinen. Obwohl die Pflanzenwurzeln, wie § 4 näher darlegt, über ausreichende Mittel verfügen, um sich auch die schwerlöslichen Phosphate leicht zugänglich zu machen, so spielen doch, wie SCHLOESINGs Studien[5]) bewiesen, die löslichen Phosphate eine außerordentlich wichtige Rolle bei der Versorgung der Pflanzen mit Phosphorsäure. Ein Hektar Boden kann nach SCHLOESING 130—440 kg leicht lösliche H_3PO_4 enthalten, was für eine größere Zahl von Ernten an sich ausreicht. Aber die löslichen Phosphate werden in dem Maße als sie verbraucht werden, wieder auf Kosten der schwer löslichen ersetzt. Man kann den Unterschied im Gehalte an leicht löslichem Phosphat bei bebauten und unbebauten Böden leicht nachweisen, und die Menge an leicht löslichen Phosphaten ist auf kultiviertem Boden auf ein viel tieferes Niveau herabgedrückt. Läßt man Proben aus kulti-

1) Vgl. VILLE, Compt. rend., Tome LIII, p. 822 (1861); KNOP, Ber. v. landw. Instit. Leipzig, 1881, p. 31, 51. — 2) J. STOKLASA, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CIV, Abt. I, p. 712 (1895). — 3) J. LEWITZKY, Just bot. Jahresber., 1874, Bd. II, p. 867; EMMERLING, Landw. Versuchstat., Bd. LII, p. 60 (1900). — 4) TH. SCHLOESING F., Compt. rend., Tome CXXVII, p. 236, 327 (1898); Tome CXXVIII, p. 1004 (1899). — 5) SCHLOESING, ibid., Tome CXXXII, p. 1189 (1901); Tome CXXXIV, p. 53 (1902); ibid., p. 1383. Nach PRIANISCHNIKOW, Ber. Botan. Ges., Bd. XXIII, p. 8 (1905) ermöglicht Zufuhr von NH_4-Salzen leichte Ausnützung der schwerlöslichen Phosphate, während Nitratdarreichung diesen Effekt nicht äußert.

viertem Boden nun einige Monate lang in feuchtem Zustande ohne Pflanzenwuchs liegen, so kann man eine erhebliche Zunahme an wasserlöslichem Phosphat nachweisen. Unstreitig sind hierbei die chemischen Faktoren zur Herstellung des neuen Gleichgewichtes von erheblicher Wirkung. Zu untersuchen wäre aber wohl noch, ob nicht die Bodenmikroben hierbei irgendwie direkt oder indirekt beteiligt sind. Übrigens ist auch auf die organischen Phosphorverbindungen im Boden in ihrer Bedeutung für die höheren Pflanzen noch nicht geachtet worden[1]).

Da mit der Ernte, besonders bei Körnerfrüchten, sehr erhebliche Phosphorsäurequantitäten den Kulturen für immer entzogen werden, bildet die Frage des Wiederersatzes der Phosphorsäure eines der wichtigsten Probleme der Landwirtschaft. Die wissenschaftliche Seite der Frage ist weit davon entfernt, einen befriedigenden Stand erreicht zu haben, und die zahlreichen Widersprüche in Theorie und Praxis zeigen, wie verwickelte Verhältnisse hier vorliegen. Sollen lösliche oder unlösliche Phosphate angewendet werden? Daß Darbietung leichter löslicher Phosphate Vorteile hat, war a priori wahrscheinlich, und auf dieser Basis ruht die Fabrikation und Anwendung der unterschiedlichen aus schwer löslichen Phosphaten durch Säureaufschließung erhaltenen Präparate (Superphosphate), sowie die Bewertung der Phosphorsäuredünger des Handels nach dem Gehalte an „citratlöslicher Phosphorsäure“, welcher nach der auf den Vorschlägen P. WAGNERS beruhenden Vereinbarung[2]) mittelst Ammoniumcitrat bestimmt wird. Wenn auch die Grundlage der Überlegung richtig ist, so kann doch unter Umständen Anwendung schwerlöslicher Phosphate praktisch Vorteil haben, und so hat DAFERT und REITMAIR[3]) neuestens direkt in Abrede gestellt, daß hochcitratlösliche Thomasschlacke besser wirke als niedrigcitratlösliche. Jedenfalls spielt dabei der Ort, wo die Phosphorsäure sich ansammelt, eine wichtige Rolle. Geschieht dies in der Nähe der Wurzeln, so wirkt das Phosphat ausgezeichnet, sammelt es sich von den Wurzeln entfernt an, so muß die Wirkung in jedem Falle geringer sein. Das Phosphat kann tiefer oder minder tief in den Boden eindringen, bevor ein Gleichgewichtszustand mit den Bodenbestandteilen hergestellt ist, und kann selbst in der obersten Bodenschicht schon zurückgehalten werden [CRAWLEY[4])]. Andererseits hat man in der auf lange Zeit verteilten und nachhaltigen Wirkung schwerlöslicher Phosphate, wie Thomasschlacke, tatsächlich nicht selten praktische Vorteile erzielen können. In analoger Weise ist es wohl auch verständlich, wie Anwendung grobkörnigen und sehr fein pulverisierten Phosphatmateriales günstige Wirkungen entfalten kann[5]). Noch mehr Aufgaben, welche zum Teile hervorragende praktische Bedeutung besitzen, stellen sich uns in der Beurteilung,

---

1)) Aso, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. VI, p. 277 (1904) hält die Hauptmenge des organisch gebundenen P im Boden für „Nukleinphosphor“. — 2) Über die Methode vgl. z. B. J. KÖNIG, Untersuch. landw. wicht. Stoffe, 2. Aufl., p. 161 (1898). Über Superphosphate: J. STOKLASA, Chem. u. physiol. Studien üb. Superphosphate, Berlin 1896. Über PO_4-Bestimmungen im Boden ferner A. PAGNOUL, Ann. agronom., Tome XXIV, p. 649 (1900). Über Fällung freier H_3PO_4 in CO_2-haltigen gesättigten Ca-Dikarbonatlösungen als Tricalciumphosphat: TH. SCHLOESING, Compt. rend., Tome CXXXI, p. 211 (1900). Von neueren Gesichtspunkten aus haben F. K. CAMERON u. L. A. HURST, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXVI, p. 885 (1904) die Löslichkeit der Phosphate behandelt. — 3) DAFERT u. O. REITMAIR, Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., Bd. III, p. 589 (1900). — 4) J. T. CRAWLEY, Journ. Americ. chem. soc., Vol. XXIV, p. 1114 (1902). Über die Wirkung löslicher und unlöslicher Phosphate vgl. u. a. EMMERLING, Biederm. Centr., 1880, p. 718. — 5) Vgl. hierzu P. WAGNER, Journ. f. Landwirtsch., 1883, p. 255.

wie die gleichzeitig stattfindende Zufuhr anderer Pflanzennährstoffe den Nutzen der Phosphatdüngung beeinflußt. Bereits BOUSSINGAULT[1]) befaßte sich mit den Beziehungen, welche zwischen Stickstoffnahrung und Phosphatdarreichung bestehen, ein Thema, welches später viel studiert worden ist, ohne bisher zu einem vollkommenen Abschlusse gekommen zu sein. Nach den Erfahrungen von LIEBSCHER und von GODLEWSKI[2]) kann der Ertrag von Kartoffeln durch Überschuß an assimilierbarer Phosphorsäure sogar deprimiert werden. Nach GODLEWSKI soll das Verhältnis $N:P_2O_5$ im Boden für Kartoffel nicht enger als 100 : 50 sein. Gerste und Roggen haben sowohl für N als für P_2O_5 ein stärkeres Bedürfnis als Kartoffel. Jedenfalls wird aber die reichlich dargebotene Phosphorsäure, sobald der Stickstoffvorrat unter ein bestimmtes Minimum sinkt, nicht mehr zu einer Mehrproduktion in der Ernte ausgenützt. Bei GODLEWSKI (l. c.) finden sich ferner die Wechselbeziehungen zwischen Kalidüngung und Phosphatdüngung für Kartoffel, Roggen und Gerste näher erläutert. Aber auch das Verhältnis der Phosphorsäurequantität zum vorhandenen Kalk vermag Einfluß zu nehmen, ohne daß, wie die Diskussionen von KELLNER und BÖTTCHER[3]) und DAFERT[4]) in neuester Zeit gezeigt haben, der Erfolg der Phosphatdüngung sich bei gleichzeitiger Kalkdarreichung immer in Form eines Erntemehrertrages zeigen müßte. Alle diese Probleme sind kaum über die summarische Feststellung der praktischen Feldversuche und deren Ergebnisse hinausgelangt.

Wie es bei anderen Nährstoffen der Fall ist, so macht auch der Bedarf an Phosphorsäure während des Vegetationsganges einen bestimmten Kurvengang durch. BERTHELOT und ANDRÉ[5]) haben dargelegt, daß die Quantität der aus dem Boden in einem bestimmten Zeitabschnitte resorbierten Phosphorsäure bis zur Blütezeit zunimmt. Dann wird aber die Phosphorsäureaufnahme gering, während Trockensubstanzzunahme, Aufnahme von Kali noch weiterhin kräftige Fortsetzung erfahren (Amarantus caudatus). STOKLASA[6]) berechnet, daß die Zuckerrübe in 60—70 Tagen im ganzen 46,81 g Phosphorsäure aufnimmt, d. i. etwa die 10000-fache Menge des im Samen vorhanden gewesenen Phosphorsäurevorrates; nach 110-tägiger Vegetationszeit hat sich die aufgenommene Phosphorsäurequantität neuerlich verdoppelt.

Wie bei wiederholten Anlässen dargelegt wurde, spielt die Phosphorsäure im Organismus sowohl als Phosphat-Ion, als auch in Form wichtiger Kohlenstoffverbindungen: Glyzerinphosphorsäure, Lecithine, Chlorophyllfarbstoff, Nukleine und Nukleoproteide, Nukleoalbumine, Phytin eine bedeutungsvolle Rolle bei den verschiedenartigsten Vorgängen im Stoffwechsel. Da die Pflanzen nach verschiedenen Erfahrungen selbst die geringsten Phosphorsäuremengen aufzunehmen und zu verwenden wissen, kann man schwer beurteilen, welche Funktionen der Zelle auch bei mangelnder Phosphorsäurezufuhr wenigstens eine Zeit hindurch ungestört fortdauern können. Deswegen ist auch die von O. LOEW[7]) geäußerte Meinung, daß Eiweißsynthese in der Zelle sogar bei Abwesenheit von Phosphorsäure stattfinden könne, mit Vorbehalt hinzunehmen. Man hat

1) J. BOUSSINGAULT, Agronomie, Tome I, p. 207 (3 édit. 1886). — 2) E. GODLEWSKI, Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., 1901; LIEBSCHER, zit. ibid. — 3) O. KELLNER u. O. BÖTTCHER, Deutsche landw. Presse, Bd. XXVII, No. 52 (1900); KELLNER, Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., Bd. IV, p. 124 (1901). — 4) F. W. DAFERT, Zeitschr. landw. Versuchswes., Österr., Bd. IV, p. 96, 128 (1901). Vgl. hierzu auch PETERMANN, Mémoir. Acad. Roy. Belg., 1889. — 5) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CVI, p. 711 (1888). — 6) J. STOKLASA, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 1128. — 7) O. LOEW, Biolog. Centr., Bd. XI, p. 269 (1891).

dem Calciumphosphat in der Pflanze mannigfache Bedeutung für den Stofftransport zugedacht, weil organische Doppelphosphate mit Säuren, ferner die Löslichkeit von phosphorsaurem Kalk in zuckerhaltigen Säften, die Löslichkeit von Globulinen, Nukleoalbuminen in phosphathaltigen Säften in Betracht gezogen werden können. So verwertete VAUDIN [1]) das gleichzeitige Vorkommen von Apfelsäure, das Auftreten von Zucker bei der Stärkelösung für eine Theorie der Wanderung des Calciumphosphates in den Pflanzen. HANSEN [2]) beleuchtete wieder die Bedeutung der Phosphate für die Erhaltung von Eiweißstoffen in gelöstem Zustande.

Zum Nachweise der anorganischen Phosphate in pflanzlichen Geweben dient die bereits von PFEFFER [3]) mikrochemisch angewendete Magnesiamischung ($MgSO_4 + NH_4Cl + NH_3$). Nach den Nachprüfungen von IWANOFF [4]) entsteht der charakteristische, kristallinische Niederschlag von $MgNH_4PO_4$ auch bei Gegenwart sehr kleiner Mengen anorganischer Phosphate. Aus organischen Phosphorsäureverbindungen konnte bisher der typische Tripelphosphatniederschlag nie erhalten werden: Nukleoalbumine und Vitelline liefern nur eine amorphe, körnige Fällung mit Mg-Mixtur [IWANOFF, MORACZEWSKI [5])]. Hingegen ist die bekannte Molybdatreaktion auch für organisch gebundene Phosphorsäure verwendbar. Man bedient sich ihrer entweder in der von A. HANSEN [6]) angegebenen Form, oder in den Modifikationen von LILIENFELD-MONTI [7]) und POLLACCI [8]), welche darin bestehen, daß man den Molybdänniederschlag mit Pyrogallol oder Zinnchlorür reduziert; die entstehende Blaufärbung ist besonders leicht mikroskopisch erkenntlich. IWANOFF, sowie POLLACCI haben zahlreiche Angaben über Lokalisation der Phosphate und der organisch gebundenen Phosphorsäure in pflanzlichen Geweben geliefert.

Spuren von Arsen werden wohl in den meisten Fällen von den Wurzeln aus dem Ackerboden zur Resorption kommen. Zum Nachweise dieser Tatsache waren die Untersuchungen von GAUTIER [9]) von grundlegender Bedeutung, welchem es gelang, durch genaue und kritische Methoden sicher zu zeigen, daß Arsen als normaler Bestandteil einer Anzahl tierischer Organe (Schilddrüse, Haare, Federn, Haut, Knochen) anzusehen ist, daß Arsen ferner im Meerwasser, in den marinen Algen,

1) L. VAUDIN, Compt. rend., Tome CXXI, p. 362 (1895); Ann. Inst. Past., Tome XVI, p. 85 (1902). — 2) A. HANSEN, Flora 1889, p. 408; Arb. bot. Inst., Würzburg, Bd. III, p. 92 (1884). — 3) W. PFEFFER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. VIII, p. 465 (1872). — 4) L. IWANOFF, ibid., Bd. XXXVI, p. 355 (1901). — 5) MORACZEWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXI, p. 71 (1895); Bd. XXV, p. 252 (1898). — 6) A. HANSEN, Arb. Würzburg. bot. Inst., Bd. III, p. 96 (1885); HIGHLEY, Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 386. Über die Molybdänphosphorsäurereaktion ferner C. REICHARD, Chem.-Ztg., Bd. XXVII, p. 833 (1903). — 7) LILIENFELD u. MONTI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XVII, p. 410 (1893); Bot. Ztg., 1893, Abt. II, p. 245 (Krit. Ref.); A. B. MACALLUM, Proc. Roy. Soc., Vol. LXIII, p. 467 (1898). — 8) G. POLLACCI, Malpighia, Bd. VIII, p. 361 (1894); Bd. IV, p. 19; Zeitschr. wiss. Mikr., Bd. XVIII, p. 111 (1900); Chem. Centr., 1895, Bd. II, p. 230; Atti Ist. Bot. Pavia, Vol. X, p. 16 (1904); A. ARCANGELI, Atti Soc. toscan. Sc. nat., Vol. XVIII (1902). — 9) A. GAUTIER, Compt. rend., Tome CXXX, p. 286; Tome CXXXI, p. 161 (1900); Tome CXXIX, p. 189 (1899); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVI, p. 391 (1902); Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 1394; Tome CXXXV, p. 812 (1902); Tome CXXXV, p. 1115; Tome CXXXVII, p. 295 (1903); GAUTIER u. P. CLAUSMANN, ibid., Tome CXXXIX, p. 101 (1904); Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 1745. Ferner F. GARRIGOU, ibid., Tome CXV, p. 1113 (1902); G. BERTRAND, Tome CXXXIV, p. 1434 (1902); Tome CXXXV, p. 809; M. SEGALE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 175 (1904); HÖDLMOSER, Zeitschr. phys. Chem., Bd. XXXIII, p. 329 u. K. CERNY, ibid., Bd. XXXIV, p. 408 (1901) haben, wahrscheinlich nicht genügend genaue Methoden anwendend, Gautiers Resultate nur teilweise bestätigt.

aber auch in Süßwasseralgen vorkommt. Höchstwahrscheinlich stammt das Arsen des Erdbodens, des Meeres und der Pflanzen aus dem Urgestein; 100 g Granit von Vire (Bretagne) enthielt 0,06 mg Arsen. Andere Quellen des Arsens finden aber die Pflanzen, wie STOKLASA [1]) gezeigt hat, in vielen Düngermitteln, besonders in den Superphosphaten, die bis 0,3 Proz. Arsen enthalten können. Diese Arsenmengen sind aber stets zu klein, um toxische Wirkungen hervorzurufen.

Die Giftwirkungen des Arsens, welche bereits CHATIN [2]) näher experimentell studierte, sind sehr erheblich, und nach NOBBE [3]) vermag schon 1 mg arsenige Säure im Liter toxische Wirkungen auf das Wurzelsystem von Wasserkulturpflanzen auszuüben. GAUTIER und BERTRAND [4]) haben die altbekannte, 1836 von JOHN MARSH entdeckte Methode zum Nachweise von Arsen so verfeinert, daß man hiermit noch $^1/_{1000}$ mg As_2O_3 nachweisen kann. Man zerstört 100 g des Untersuchungsmaterials in einer Porzellanschale durch Erwärmen in einer Mischung aus 4 g H_2SO_4 und 40 g HNO_3, und behandelt noch weiter mit HNO_3 in der Hitze, bis vollständige Verkohlung eingetreten ist. Die Kohle wird fein verrieben, mit Wasser extrahiert, und das Wasserextrakt 3 Stunden lang mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der entstandene Niederschlag darf, in NH_3 gelöst, keine intensiv braune Farbe zeigen. Er wird nun im MARSHschen Apparate in bekannter Weise behandelt, wobei aber darauf zu achten ist, daß die Luft im Apparate völlig sauerstofffrei gemacht wird.

Daß die Meinung von BOUILHAC [5]), wonach Phosphorsäure durch Arsensäure vertreten werden kann, nicht begründet ist, wurde bereits erwähnt; MOLISCH [6]), sowie STOKLASA haben dieselbe experimentell widerlegt.

V. Schwefel, Selen, Tellur. Mit der Tatsache, daß Schwefel ein nie fehlender Grundstoff in der Substanz pflanzlicher Organismen ist, wurde man erst langsam und spät vertraut [7]) und noch länger dauerte es, ehe man sich klar wurde, woher die Pflanzen ihren Schwefelgehalt beziehen [8]). Es war wohl erst LIEBIG [9]), der mit voller Sicherheit die schwefelsauren Salze des Bodens als Quelle des S-Gehaltes der Pflanzen ansprach, welche im Wasser gelöst durch die Wurzeln aus dem Boden aufgenommen werden. Durch die Wasserkulturstudien wurde es späterhin vollständig klar, daß eine Darreichung von Schwefelverbindungen, und zwar von Sulfaten, unerläßlich für das normale Gedeihen der Gewächse ist. Doch ist die Kenntnis vom Schwefelstoffwechsel der Pflanzen noch heute höchst lückenhaft.

Soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, sind Sulfate, das Ion SO_4, unstreitig die beste Form von Schwefelverbindungen für die Phanerogamen, und in der natürlichen S-Aufnahme durch die Wurzeln kommt

1) J. STOKLASA, Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., 1898, p. 154. Vgl. auch S. H. COLLINS, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 1022, über Arsengehalt der Gerste. — 2) A. CHATIN, Compt. rend., Tome XX, p. 21 (1845). — 3) F. NOBBE, BAESSLER u. WILL, Landw. Versuchstat., Bd. XXX, p. 381 (1884). Vgl. auch O. LOEW, Pflüg. Arch., Bd. XXXII, p. 111 (1884). — 4) A. GAUTIER, Compt. rend., Tome CXXIX, p. 936 (1900); Bull. soc. chim. (3), Tome XXIX, p. 639 (1903); G. BERTRAND, Ann. Inst. Pasteur, Tome XVI, p. 553 (1902); G. LOCKEMANN, Zeitschr. angew. Chem., Bd. XVIII, p. 416 u. 491 (1905); MAI u. HURT, Zeitschr. Unters. Nahr. Genußm., 1905, p. 193; KUNKEL, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 511 (1905). — 5) BOUILHAC, Compt. rend., Tome CXIX, p. 929 (1894). — 6) MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CV (I), p. 642 (1896). — 7) Vgl. z. B. die Arbeiten von PLANCHE, Schweigg. Journ., Bd. XXXVI, p. 280 (1822); PLEISCHL, bid., Bd. XLIiII, p. 491 (1825). — 8) So ist noch A. VOGEL, Journ. prakt. Chem., Bd. XXV, p. 209 (1842) diesbezüglich unklar. — 9) LIEBIG, Die Chemie in ihr. Anwendg. etc., 7. Aufl., Bd. I, p. 87 (1862).

wohl kaum eine andere S-Verbindung dem Ion SO_4 an Bedeutung gleich, da SO_4-Ionen in genügender Konzentration allenthalben den Landphanerogamen zur Disposition stehen. Während für Pilze aber auch einzelne andere Sauerstoffverbindungen des Schwefels dienlich sind, wie die Anionen der Thioschwefelsäure, der schwefligen Säure, scheint für die höheren Pflanzen die Schwefelsäure kaum ersetzbar zu sein [1]). Calciumsulfit ist nach FITTBOGEN [2]) für höhere Pflanzen schädlich, und auch Rhodanammonium erwies sich Wasserkulturen von Hafer und Gerste abträglich [KLIEN, KÖNIG [3])]. Ob aber z. B. das letztgenannte Salz auch für Cruciferen und andere Senfölglykosid führende Gewächse ebenso wirkt, wäre doch noch speziell zu prüfen. Die organischen Sulfosäuren, Ätherschwefelsäuren sind hinsichtlich ihrer Tauglichkeit wohl noch viel zu wenig untersucht. Für die Isäthionsäure $OC_2H_5 \cdot HSO_3$ und ihre Amidosäure, das Taurin $CH_2NH_2—CH_2 \cdot HSO_3$ ist die Aufnahme durch die Wurzeln und Nährtauglichkeit erwiesen. Voraussichtlich ist dies aber auch der Fall bei Thioaminosäuren, z. B. Cystein, was noch zu prüfen bleibt.

An Sinapis alba, Avena, Urtica und einigen anderen Pflanzen haben BERTHELOT und ANDRÉ [4]) die Intensität der Schwefelaufnahme aus dem Boden während des Vegetationsganges verfolgt. Bis zur Blütezeit nahm die S-Quantität ziemlich gleichen Schrittes zu.

Erwünscht wäre es auch, an der Hand chemisch-analytischer und mikrochemischer Studien ein Bild von Verteilung und Vorkommen der Sulfate (SO_4-Ion) und der verschiedenen organischen Schwefelverbindungen zu erhalten. Nach SCHIMPER [5]) kann man mitunter in lebenden Geweben (Crambe maritima) mit Herstellung von Kalium-Nickelsulfat das SO_4-Ion nachweisen, auch soll Strontium-, selbst Baryumsalz zum SO_4-Nachweis verwendbar sein. GOLA [6]) deutet die rotviolette Reaktion, welche er mit alkalischer Nitroprussidnatriumlösung in vielen Meristemen: Wurzelspitzen, Sproßspitzen etc. erhielt, als die von MÖRNER [7]) für Cystein angegebene Reaktion; diese Farbenreaktion ist nicht für Cystein allein charakteristisch, doch erhielt GOLA auch andere auf Cystein beziehbare Reaktionen.

Die Vermutung von CAMERON [8]), daß Selen einigermaßen den Schwefel im pflanzlichen Stoffwechsel ersetzen kann, ist durch keine Tatsache begründet. Schwache Dosen von Selen und Tellur sind unschädlich. Für die Mineralstoffresorption durch die Wurzeln im natürlichen Boden haben Selen- und Tellurverbindungen nach den bisherigen Beobachtungen keine Bedeutung.

VI. Kieselsäure; Bor. Bei der außerordentlichen Verbreitung und dem massenhaften Vorkommen schwerlöslicher Silikate im Boden war die Frage nach der Aufnahme von Kieselsäure durch die Wurzeln und die Bedeutung dieser aufgenommenen Kieselsäure für den Stoffwechsel der Pflanzen seit SAUSSURES Forschungen eine der naheliegend-

1) Vgl. BIRNER u. LUCANUS, Landw. Versuchstat., Bd. VIII. p. 152 (1866); KNOP, Bericht landw. Inst. Leipzig, 1881, p. 31 u. 51; SACHSSE, Agrik.-Chem., 1888, p. 451. — 2) FITTBOGEN, Landwirtsch. Jahrb., Bd. XIII, p. 755 (1884). — 3) KLIEN, Schrift. phys.-ökon. Ges., Königsberg, Bd. XXVI, p. 34 (1885); J. KÖNIG, Just bot. Jahresber., 1884, p. 57; SACHSSE, l. c., p. 502. Auch für Cruciferen giftig: G. J. STARCKE, Dissert. Amsterdam, 1904. — 4) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt rend., Tome CXII, p. 122 (1891); ibid., Tome CV, p. 1217. — 5) SCHIMPER, Flora 1890, p. 219. — 6) G. GOLA, Malpighia, Bd. XVI (1902). — 7) MÖRNER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXVIII, p. 594 (1900). — 8) C. CAMERON, Roy. Dublin Soc. Proc., 1879, p. 231.

sten in der Mineralstoffphysiologie. Doch war es erst J. SACHS[1]), welcher mit Hilfe der Wasserkulturmethode experimentell darzulegen vermochte, daß die Kieselsäure völlig entbehrt werden kann, und daß die früher häufig geäußerte Ansicht, wonach die Kieselsäure zur Festigung der Gewebe beitrage, und das Lagern des Getreides auf SiO_2-Armut des Bodens und der Pflanzen zurückzuführen sei, der exakten Grundlage entbehrt. SACHS erzog eine Maispflanze in SiO_2-freier Wasserkultur, die statt des normalen SiO_2-Gehaltes von 18—23 Proz. nur 0,7 Proz. SiO_2 in der Asche enthielt, und völlig wohlausgebildet war. Auch KNOP[2]) gelangen solche kieselsäurefreie Kulturen. In neuerer Zeit ließ JODIN[3]) Mais sogar vier Generationen hindurch in kieselsäurefreien Nährlösungen wachsen, ohne daß eine Benachteiligung der Entwicklung eingetreten wäre. Ebenso sind die Versuche von HÖHNEL[4]) von einschlägigem Interesse, dem es gelang, eine Pflanze von Lithospermum arvense ohne SiO_2-Darreichung zu erziehen, welche in der Wand der Merikarpien nur Verkalkung und keine Verkieselung in der Epidermis aufwies und auch in der Behaarung keine SiO_2-Einlagerungen besaß. Entbehrlich ist also die Kieselsäure im normalen Quantum jedenfalls. Doch haben einige Erfahrungen ergeben, daß die SiO_2-frei erzogenen Pflanzen gegenüber normal ernährten oft im Nachteil sind. So beobachteten WOLFF und KREUZHAGE[5]) bei Avena eine entschieden geförderte Körnerausbildung bei den mit SiO_2 versorgten Pflanzen gegenüber den Si-frei erzogenen Exemplaren. Auch wird von verschiedenen Seiten angegeben, daß die Si-freien Kulturen von tierischen Parasiten und Brandpilzen viel mehr zu leiden hatten, als die normal ernährten Vergleichsexemplare. Im Zusammenhange mit solchen Beobachtungen begegnet man in der älteren und neueren Literatur der Ansicht, daß die Verkieselung der Epidermiszellwände bis zu einem gewissen Grade einen Schutz gegen Angriffe pflanzlicher und tierischer Feinde bilden dürfte[6]). Doch ist nicht zu vergessen, daß sich die Kieselsäure als chemischer Wachstumsreiz betätigen kann, und überdies auch möglicherweise das physiologische Gleichgewicht in der die Wurzeln umgebenden Mineralsalzlösung durch Kieselsäureentziehung und Kieselsäuregegenwart beeinflußt werden kann. Wie veränderlich alle diese Verhältnisse bei den einzelnen Pflanzenarten sein mögen, lehrt aber unter anderem das Vorkommen Si-reicher und Si-armer Pflanzen aus derselben Gattung, wie es von Ericaarten [FLICHE[7])] und von Coniferen bekannt ist, worauf bereits eingehender Bezug genommen worden ist (p. 805).

Auch auf die vergleichenden Kieselsäurebestimmungen, welche BERTHELOT und ANDRÉ[8]) an den verschiedenen Organen des Sommerroggens vorgenommen haben, sei hingewiesen.

---

1) J. SACHS, Flora 1862, p. 53; Experimentalphysiol., p. 150 (1865); WICKE, Bot. Ztg., 1861, No. 16; PIERRE, Compt. rend., Tome LXIII, p. 374 (1866). — 2) KNOP, Landw. Versuchstat., Bd. II, p. 185 (1862); Kreislauf d. Stoffe, Bd. I, p. 221 (1868); Versuchstat., Bd. III, p. 176 (1862); RAUTENBERG u. KÜHN, ibid., Bd. VI, p. 359 (1864); BIRNER u. LUCANUS, ibid., Bd. VIII, p. 141 (1866); WOLFF, ibid., Bd. X, p. 292 (1868). — 3) JODIN, Ann. chim. phys. (5), Tome XXX, p. 485 (1883); Compt. rend., Tome XCVII, p. 344 (1884). — 4) F. v. HÖHNEL, in Haberlandts Wissensch. prakt. Unters., Bd. II, p. 160 (1877). — 5) E. v. WOLFF, Landw. Versuchstat., Bd. XXVI, p. 415 (1881); C. KREUZHAGE u. WOLFF, ibid., Bd. XXX, p. 161 (1884). — 6) Vgl. LIEBIG, zit. in KNOP, Kreislauf d. Stoffes, p. 221; JOHNSON, Wie die Feldfrüchte wachsen, übers. v. Liebig (1872), p. 205; STAHL, Pflanzen u. Schnecken (1888), p. 72. Auch KOHL, Kalksalze u. Kieselsäure in den Pflanzen (1889), p. 302. — 7) P. FLICHE, Just bot. Jahresber., 1890, Bd. I, p. 48. — 8) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CXIV, p. 257 (1892).

LANGE[1]) hat gezeigt, daß die Siliciumverbindungen, welche sich im Gewebssaft von Equisetum hiemale finden, nur Kieselsäurelösungen sind. Allerdings ist damit die Frage, welche Si-Verbindungen im Pflanzenorganismus vorkommen, noch nicht genügend erschöpfend beantwortet worden.

Borsäure war in älterer Zeit nur als gelegentlich vorkommender Aschenstoff von Pflanzenorganen angegeben worden, so von WITTSTEIN und APOIGER[2]) für die Samen von Maesa picta. In neueren Untersuchungen wurde jedoch verschiedenfach gezeigt, daß Borsäuregehalt in äußerst verbreitetem Maße bei Landpflanzen nachzuweisen ist. Als Quellen für die Aufnahme der Borsäure kommt sowohl der Boden selbst in Betracht, woselbst nach RENARD[3]) die Verwitterungsprodukte turmalinführender Gesteinsarten die Hauptrolle als borsäurehaltige Materialien spielen; als auch wie CALLISEN[4]) fand eine Reihe von künstlichen Düngungsmitteln: Chilisalpeter, Kainit, Guano und andere. Borsäuregehalt wurde von HOTTER[5]) mit Hilfe der Esterifikationsmethode und der Curcumareaktion in sehr zahlreichen Früchten, in Heu, Blättern und Zweigen von Obstbäumen, nachgewiesen, von BECCHI[6]) im Epheu, von BAUMERT[7]) bei Vitis, von LIPPMANN[8]) bei Beta, und weitere Angaben machten CRAMPTON[9]) (nordamerikanische Pflanzen), BECCHI[10]) (Pflanzen von borsäurereichen Böden Italiens), BRAND[11]) (Hopfen), GASSEND und DELTOUR[12]), sowie JAY[13]). In allen diesen Fällen handelt es sich um Mengen von Borsäure, welche noch völlig physiologisch unwirksam sind. Nach NAKAMURA[14]) vermag etwas höhere Konzentration von Borat, eine Wirkung als Wachstumsreiz entfalten. Toxische Wirkungen werden aber bereits bei relativ geringen Boratmengen beobachtet. Über diese Giftwirkungen haben unter anderen ARCANGELI[15]) und HOTTER (l. c.) Mitteilungen gemacht.

Geringe Borsäuremengen lassen sich nach VILLIERS und FAYOLLE[16]) durch die bekannte grüne Flammenfärbung in folgender Weise auffinden. Man befeuchtet die Asche des Untersuchungsmaterials mit Schwefelsäure, fügt Methylalkohol zu, und destilliert die Mischung so lange, bis weiße Schwefelsäuredämpfe auftreten. Das Destillat gibt beim Anzünden bei Borsäuregegenwart eine grüne Flamme. Zur quantitativen Borsäurebestimmung in Pflanzenmaterial sind die Angaben von CARNIELLI[17]) und besonders jene von HEBEBRAND[18]) zu vergleichen.

VII. Die Halogengruppe. A. Chlor. Da Chloride in vielen Bodenarten verbreitet vorkommen, ist Chlorgehalt der Asche wildwachsender Pflanzen ein äußerst häufiger Befund, wie die Erfahrungen der Aschenanalysen tausendfältig gelehrt haben. Es kommen offenbar die

1) W. LANGE, Ber. chem. Ges., Bd. XI, p. 822 (1878). — 2) WITTSTEIN u. F. APOIGER, Lieb. Ann., Bd. CIII, p. 362 (1857). — 3) A. F. RENARD, Bull. Acad. roy. Belg. (3), Tome XVIII, p. 49 (1889). — 4) J. S. CALLISEN, Just bot. Jahresber., 1890, p. 50. — 5) E. HOTTER, Landw. Versuchstat., Bd. XXXVII, p. 437 (1890). Vgl. auch v. LIPPMANN, Chemik.-Ztg., 1902, p. 465. — 6) E. BECCHI, Bull. soc. chim. (3), Tome II, p. 127 (1890). — 7) G. BAUMERT, Ber. chem. Ges., Bd. XXI, p. 3290 (1888). — 8) v. LIPPMANN, ibid., p. 3492 (1888). — 9) C. A. CRAMPTON, ibid., Bd. XXII, p. 1072 (1889). — 10) E. BECCHI, Just bot. Jahresber., 1891, Bd. I, p. 30. — 11) J. BRAND, Zeitschr. gesamt. Brauwes., Bd. XV, p. 426 (1892). — 12) A. GASSEND, Chem. Centr., 1892, Bd. I, p. 35; E. DELTOUR, ibid., 1893, Bd. II, p. 113. — 13) H. JAY, Compt. rend., Tome CXXI, p. 896 (1895). — 14) M. NAKAMURA, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. V, p. 509 (1903). — 15) ARCANGELI, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. I, p. 133. — 16) A. VILLIERS u. FAYOLLE, Journ. pharm. chim. (6), Tome II, p. 241 (1895). — 17) G. CARNIELLI, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 600. — 18) A. HEBEBRAND, Zeitschr. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, Bd. V, p. 1044 (1902).

Chloride nach Maßgabe ihrer Quantität im Substrat zur Resorption durch die Wurzeln. Dies zeigt uns schließlich auch der relativ äußerst bedeutende Chlorgehalt in der Asche von Pflanzen auf kochsalzreichem Boden des Binnenlandes und des Seestrandes, welcher bis zu 35 Proz. der Gesamtasche betragen kann. Mit den künstlichen Düngemitteln vermehrt man in vielen Fällen den Chlorgehalt des Bodens, wie der darauf gedeihenden Pflanzen in nicht unerheblicher Weise. So wurde frühzeitig die Frage nach der Bedeutung des Chlors für die Pflanze zu einem der Hauptprobleme der Mineralstoffphysiologie und Agrikulturwissenschaft, zumal die Konstanz und die Reichlichkeit des Chlorvorkommens im Tierkörper sowie die Wichtigkeit der Versorgung des Tierleibes mit dem nötigen Chlornatrium in auffallend differenter Art sich von den stark wechselnden, ja in manchen Fällen bis auf Spuren zurücktretenden Chlorquantitäten in der Pflanze abhob. Die Versuche mit Wasserkulturpflanzen zeigten bald, daß es möglich ist, in gänzlich chloridfreien Nährlösungen die meisten Gewächse zu vollkommen normaler Entwicklung zu bringen. Von den vielfältigen Erfahrungen nach dieser Richtung seien nur die Versuche von KNOP und DWORZAK[1]) mit Mais erwähnt, und KNOP stellte denn auch das Chlor als eine völlig entbehrliche indifferente Substanz für die Ernährung der Pflanzen hin. Wenn auch eine Wirkung von Chlorgegenwart und Chlorentziehung unter manchen Versuchsbedingungen bei verschiedenen Pflanzen nicht leicht zu konstatieren sein mag, so besitzen wir doch eine Reihe von Erfahrungen, welche zeigen, daß Chlorentziehung zu schweren Störungen im pflanzlichen Stoffwechsel führen kann. NOBBE und SIEGERT[2]) waren die ersten Forscher, welche an chlorfreien Buchweizenkulturen, die höchst sorgfältig und kritisch ausgeführt waren, solche schädliche Effekte wahrnahmen; die Pflanzen kamen nicht zum Fruchtansatze und zeigten ihre Blätter sehr auffällig mit Stärke angefüllt, welche nicht wie normal in die übrigen Teile der Pflanze abtransportiert worden war. Diese Erfahrungen sind vielseitig bestätigt, und auch für andere Phanerogamen wurde über nachteilige Einflüsse chlorfreier Kultur berichtet: so von FARSKY[3]) für Avena, von ASCHOFF[4]) aber auch für Phaseolus und Mais. Es ist also nicht zu bezweifeln, daß dem Chlorion eine gewisse nicht unwichtige Rolle in der Ernährung der Landpflanzen zukommt. Ebenso geht aber aus dem Bilde, welches man sich auf Grund der experimentellen Erfahrungen über die sehr verschiedene Intensität der Chloridwirkung entwerfen kann, hervor, daß der Anteil, welchen die Chlorionen an den Funktionen im Stoffwechsel nehmen, nicht gleich ist, sondern nach den Ernährungsbedingungen wechselt. In der Tat haben neuere Erfahrungen von A. MAYER[5]) selbst für Fagopyrum gezeigt, daß die Gegenwart der Chlorionen im Nährsalzgemisch durchaus keine allgemeine Notwendigkeit genannt werden kann. Wir haben es offenbar mit einem der physiologischen Gleichgewichtsverhältnisse zu tun, welche in der Mineralstoffversorgung aller Organismen eine so

1) KNOP u. DWORZAK, Ber. sächs. Ges. Leipzig, 1875, p. 61. Auch KNOP, Kreislauf d. Stoffes (1868), p. 615. — 2) NOBBE u. SIEGERT, Landw. Versuchstat., Bd. IV, p. 318; Bd. V, p. 116; Bd. VI, p. 108; Bd. VII, p. 380; Bd. XIII, p. 398; BEYER, ibid., Bd. XI, p. 262 (1869); WAGNER, ibid., Bd. XIII, p. 128 (1871); LEYDHECKER, ibid., Bd. VIII, p. 177; HAMPE, ibid., Bd. IX, p. 64. — 3) F. FARSKY, Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 36. — 4) C. ASCHOFF, Landw. Jahrb., Bd. XIX, p. 113 (1890). — 5) A. MAYER, Journ. f. Landwirtsch., 1901, Bd. XLIX, p. 41. Vgl. auch dessen Lehrb. d. Agrik.-Chem., Bd. I, p. 286, 5. Aufl. (1901).

bedeutungsvolle Rolle spielen. Die nähere Analyse fehlt noch, wie ja überhaupt in der Chlorangelegenheit die Fragestellungen der modernen Chemie noch nie hinreichend berücksichtigt worden sind. Man kann nur sagen, daß es Bedingungen gibt, unter denen nur die Chlorionen das zum normalen Gedeihen nötige Mischungsverhältnis der Mineralstoffnahrung herstellen können, und allgemeine schwere Stoffwechselstörungen verhindern. Was die auch von A. MAYER bestätigte Hemmung im Stärketransport bei Chloridhunger betrifft, so werden wir sie kaum anders als die auffallendste Teilerscheinung der Stoffwechselanomalie und als ein in indirektem, noch nicht näher bestimmten Zusammenhange mit der unzureichenden Nährstoffversorgung stehendes Symptom auffassen können. Eine „Funktion des Chlors“ ist in dem Stärketransport nicht zu sehen.

Zweifellos verläuft die Aufnahme der Chloride aus dem Boden regulatorisch, wie schon aus älteren Versuchen BIEDERMANNS[1]) hervorgeht. Aus verdünnten Lösungen wird aber doch prozentisch weniger Chlor aufgenommen als aus konzentrierteren Nährsalzmischungen, ohne daß Proportionalität besteht.

Wie an anderen Stellen wiederholt dargelegt wurde, kann Überschwemmung von Landphanerogamen mit Chloriden erhebliche Störungen und den Tod herbeiführen. Hierbei ist aber die osmotische Salzwirkung und der spezifische Einfluß der Chlorionen auseinanderzuhalten, was nicht immer bisher geschehen ist. Versuche über die Wirkung verschiedener Chloride in Topfkulturen hat WYPLEL[2]) angestellt. Praktische Feldversuche haben verschiedene Erfolge gehabt, z. B. bei Kartoffeln, wie den Mitteilungen von SCHULTE, SJOLLEMA[3]) und anderen Autoren zu entnehmen ist.

Das Jod darf man nach den vorliegenden sicheren Erfahrungen zu den in Spuren allgemein verbreiteten Grundstoffen zählen. Schon in älterer Zeit waren dahin lautende Angaben gemacht worden, so von CHATIN, welche aber noch der vollen Zuverlässigkeit entbehrten. Seit den Arbeiten GAUTIERS[4]) jedoch kann darüber kein Zweifel bestehen, daß in den Staubteilchen, welche in der Luft schweben, allenthalben Jodgehalt nachzuweisen ist, welcher wahrscheinlich auf die Sporen der Algen, Bakterien, Pilze, Moose, die in der Luft suspendiert sind, bezogen werden muß. Auch in Süßwasseralgen konnte GAUTIER stets Jod nachweisen, sowie in Flechten. BOURCET[5]) konstatierte, daß Jod fast stets in der Ackererde vorkommt und auch das Regenwasser jodhaltig ist. Deshalb enthalten viele Landpflanzen Jod, besonders reichlich Wurzeln, stärkearme Knollen, u. a. auch die Zuckerrübe; ebenso Blätter und Stengel krautartiger Gewächse, ferner manche Früchte. Im Weine fand sich Jod, nicht hingegen in Baumfrüchten und stärkereichen Samen. Durch die schöne Entdeckung BAUMANNS über das Vorkommen eines jodhaltigen Eiweißstoffes in der menschlichen Schilddrüse ist es wahrscheinlich geworden, daß jodhaltige Proteinsubstanzen sehr verbreitet die Ursache des Jodgehaltes pflanzlicher und tierischer Organe

---

1) R. BIEDERMANN, Landw. Versuchstat., Bd. IX, p. 312 (1867). — 2) M. WYPLEL, Jahresber. Gymnas. Waidhofen Nied.-Österr., 1892. — 3) J. SCHULTE, Magdeburg. Ztg., 1894, No. 244; R. SJOLLEMA, Journ. Landwirtsch., Bd. XLVII, p. 305 (1900). — 4) GAUTIER, Compt. rend., Tome CXXVIII, p. 643, 1069; Tome CXXIX, p. 189. — 5) P. BOURCET, ibid., Tome CXXIX, p. 768 (1899), Tome CXXX, p. 1721 (1900); Tome CXXXII, p. 1364 (1901). Ferner H. ERDMANN, Zeitschr. Naturwiss., Bd. LXIX, p. 47 (1896). BUSTAMANTE (Ann. chim. phys. [2], Tome LXII, p. 110 [1836]) hatte Jodgehalt von Agave angegeben.

und Gewebe seien. JUSTUS[1]) hat es in der Tat wahrscheinlich gemacht, daß die Zellkerne regelmäßig solche Stoffe führen. Schnitte des in Alkohol fixierten und in Celloidin eingebetteten Organs werden zur Entfernung des Alkohols mit Wasser ausgewaschen, sodann 1—2 Minuten lang in Chlorwasser gebracht, um das Jod in ionisiertes Jod überzuführen. Die Präparate kommen sodann mehrere Stunden in 0,01 proz. $AgNO_3$-Lösung, daraus auf 24^h in konzentrierte Kochsalzlösung, um das AgCl auszuwaschen, und werden dann nach vorherigem Abspülen mit Wasser in 3—5 proz. Sublimatlösung gebracht, welche das Jodsilber in einen roten Niederschlag von Jodquecksilber überführt; diese Fällung ist bei Beobachtung der Schnitte in dickem Glyzerin leicht sichtbar. So gelang es festzustellen, daß hauptsächlich die Zellkerne Jod enthalten. Von pflanzlichen Geweben wurden die Knospen von Fraxinus mit positivem Erfolge untersucht. Ob nun in der Tat jeder Zellkern jodhaltig ist, wie JUSTUS annimmt, müssen noch weitere Untersuchungen bestätigen.

Jodkalium und Bromkalium sind in genügender Verdünnung, wie schon DIRCKS[2]) gezeigt hat, unschädlich; sie wirken aber doch in relativ kleinen Mengen toxisch, und zwar Jodkalium mehr als BrK. Algen ertragen nach LOEW[3]) noch 0,5 proz. Lösungen ziemlich gut, während Phanerogamen empfindlicher sind.

Sehr kleine Mengen Fluor dürften auch im Pflanzenreiche weit verbreitet vorkommen. Schon FÜRST ZU SALM-HORSTMAR[4]) konstatierte Fluorgehalt von Lycopodium clavatum. Übrigens ist bekanntlich das Fluor ein normaler Bestandteil der tierischen Knochen und in weit verbreiteten Mineralien (Apatit) stets vorhanden. SALM-HORSTMAR hatte das Fluor für die Entwicklung von Pisum für nötig erachtet, doch konnte dies TAMMANN[5]) in neueren Versuchen nicht bestätigen. Nach dem letztgenannten Forscher könnte das Fluor aus dem Boden als kieselfluorwasserstoffsaures Salz von den Wurzeln resorbiert werden. Sowohl Fluoride als kieselfluorwasserstoffsaure Salze sind schon in kleinen Gaben toxisch. Nach TAMMANN gehen Erbsenpflanzen in einer Nährlösung, welche pro Liter 0,1 g FlK enthält, sehr rasch zugrunde; und schon 0,008 g Kieselfluorkalilösung pro Liter wirkte binnen zwei Tagen tödlich. In sehr kleinen Dosen dürften die Fluoride auch bei Landphanerogamen als Wachstumsreize wirken.

Zur Bestimmung des Fluor in Pflanzenaschen kann die von OST[6]) angegebene Methode der Gewichtsabnahme von Glasplättchen durch Anätzung dienen.

§ 4.

Die Resorption ungelöster Bodenbestandteile durch die Wurzeln. Ausscheidung von Substanzen durch die Wurzeln. Wechselbeziehungen zwischen den Pflanzen und dem Boden.

Da die Wurzeln darauf angewiesen sind, ihre Nahrung aus dem Boden auf dem Wege der Diffusion durch Zellmembranen und Plasmahaut in das Innere der Zellen aufzunehmen, müssen natürlich, wie

1) J. JUSTUS, Virch. Arch., Bd. CLXX, p. 501 (1902); ibid., Bd. CLXXVI (1904); Biochem. Centr., Bd. I, Ref. No. 279 (1903); 1904, Ref. No. 1444. — 2) DIRCKS, Ber. sächs. Ges. Leipzig, 1869, p. 20. Auch KNOP, ibid., 1885. p. 44. — 3) O. LOEW, Flora 1892, p. 374. — 4) SALM-HORSTMAR, Pogg. Ann. Bd. CXI, p. 339; Bd. CXIV, p. 510 (1861). — 5) G. TAMMANN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XII, p. 323 (1888). — 6) H. OST, Ber. chem. Ges., Bd. XXVI, p. 151 (1893).

LIEBIG seit 1840 hervorgehoben hatte, die zur Aufnahme bestimmten Stoffe in gelöstem Zustande geboten sein. Im Boden ist nun tatsächlich eine Lösung aller notwendigen Mineralstoffe vorhanden, allerdings in sehr verdünntem Zustande. Zahlreiche Drain- und Lysimeterwasseranalysen haben gezeigt, daß 0,01—0,03 Proz. fester Rückstand in diesen Bodenlösungen gefunden wird, während wir sahen, daß Wasserkulturen in der 10fachen Konzentration ihr bestes Gedeihen finden. Ist nun dieser Gehalt an Mineralstoffen, wie ihn die Pflanzen in der Bodenfeuchtigkeit vorfinden, zum Leben ausreichend? Bezüglich einiger wichtiger Mineralnährstoffe besteht kein Zweifel, daß schon so außerordentlich kleine Mengen genügen würden. Nach VILLE[1]) genügt ein Gehalt des Bodens von 4 Millionstel Teilen Phosphorsäure, um eine, wenn auch kümmerliche Vegetation von Weizen hervorzurufen, und welche großen Verdünnungen von Phosphorsäure noch wirksam sind, geht ferner aus den schon erwähnten Feststellungen von SCHLOESING hervor. Ähnlich liegt es auch für Kali. Es wäre dankenswert, diese Versuche für alle wichtigen mineralischen Nährstoffe fortzusetzen. Möglicherweise würden dieselben zum Resultate führen, daß auch solche Nährlösungen höchster Verdünnung bei passendem Mengenverhältnis der Bestandteile und bei möglichst freier Diffusion im Medium, so daß der Pflanze ein unbegrenztes Volumen der Nährlösung durch den diosmotischen Austausch zur Verfügung steht, vollkommen entsprechen. Stehen nun aber die Erfahrungen an der Vegetation in Feld und Wald mit einer solchen ausschließlichen Bedeutung der im Boden gelösten Bestandteile als Nahrung im Einklange? Es war ebenfalls bereits LIEBIG, welcher sich darüber klar war, daß die Pflanzenwurzeln aktive lösende Tätigkeiten entfalten müssen, wenn die zu beobachtenden Veränderungen im Boden und Ernährungsverhältnisse zustande kommen sollen. Wir gelangen in der Tat durch Beobachtungen, Experimente und Überlegungen zur Einsicht, daß eine Anzahl direkter und indirekter Einwirkungen der Wurzeln auf ihr Substrat erfolgt, welche eine vermehrte Löslichkeit der Mineralstoffe in der die Wurzeln umgebenden Bodenfeuchtigkeit bedingen, so daß wir von einer aktiven lösenden Rolle der Wurzeln im Boden sprechen dürfen.

Es läßt sich nachweisen, daß Pflanzen aus unlöslichen Phosphatgesteinen Phosphorsäure aufnehmen. DAUBENY[2]) erzog Gerste in verschiedenen Gesteinen, worin er keine Phosphorsäure nachweisen konnte, nachdem das Material zu feinem Sand verrieben war, und fand in der Ernte mehr Phosphorsäure, als das Aussaatmaterial enthalten hatte. LECHARTIER[3]) kultivierte Buchweizen in Sand aus Granit und Schiefer, welcher von löslichen Phosphaten frei war, und fand, daß kleine Mengen Phosphorsäure hieraus aufgenommen wurden. Doch ist nach den Versuchsergebnissen von PRIANISCHNIKOFF[4]) und von KOSSOWITSCH[5]) die Befähigung zur Aufnahme unlöslicher Phosphate nicht bei allen Pflanzenarten gleich gut ausgebildet. Gramineen z. B. bleiben bei Phosphoritdarreichung viel schwächlicher als Lupine und Fagopyrum, und Senf nützt Phosphorit sehr gut aus, während Linum dies viel weniger gut imstande ist. SCHREIBER[6]) fand für die Majorität seiner Untersuchungs-

---

1) G. VILLE, Compt. rend., Tome CXI, p. 158 (1890). — 2) DAUBENY, Journ. prakt. Chem., Bd. LXIV, p. 457. — 3) G. LECHARTIER, Compt. rend., Tome CVIII, p. 1058 (1884). — 4) D. PRIANISCHNIKOFF, Ber. bot. Ges., Bd. XVIII, p. 411 (1900). — 5) KOSSOWITSCH, Journ. f. exper. Landwirtsch., 1902 (russ. mit deutsch. Resümee) Sep. — 6) C. SCHREIBER, Rev. gén. agronomique, 1897.

objekte schwache Ausnutzung unlöslicher Phosphate. Hier hatte also der nach SCHLOESING stattfindende Übergang unlöslicher Phosphate in lösliche keinen genügenden Erfolg für die Ernährung der Pflanzen gehabt.

LIEBIG[1]) lenkte zuerst die Aufmerksamkeit darauf, daß man häufig in Wiesen glatte Kalkgeschiebe findet, deren Oberfläche mit feinen Furchen netzartig bedeckt ist. Jede solche vertiefte Linie entspricht einer Wurzelfaser, gleichsam als ob sich diese in den Stein eingefressen hätte. NÖGGERATH[2]) beobachtete, wie Luzerne, auf einem alten Totenfelde wachsend, Knochenstücke vollständig mit Wurzelfilz durchsetzt hatte. SACHS[3]) zeigte aber in seinen berühmt gewordenen Versuchen, wie man auf glatt polierten Marmorplatten, welche in die Erde eines Blumentopfes schräg eingestellt wurden, nach mehrwöchentlichem Wachstum der darin angesäten Pflanzen künstlich diese Korrosionsfiguren durch Pflanzenwurzeln sehr schön erhalten kann. Am besten ist es nach dem Vorgange von KNY[4]) schwarzen Marmor anzuwenden, welcher selbst die Wurzelhaare in feinster Kontaktätzung abbildet. Dadurch wird auch der Einwand, welchen MULDER[5]) gegen die richtige Deutung dieser Erscheinungen seitens LIEBIG geltend machte, daß nur die in Zersetzung übergehenden älteren Teile der Wurzeln die Furchen erzeugen, widerlegt. Diese Zerstörungen, welche anfangs in kaum sichtbaren Spuren der Wurzeln auf Gesteinsoberflächen bestehen, werden im Laufe der Zeit zu geologisch bedeutsamen Ereignissen, und „der Zahn der Zeit" ist in der Tat die unscheinbare Spur eines zarten Würzelchens.

SACHS befaßte sich auch bereits mit der Frage, auf welche Art die Wurzeln diese lösenden Wirkungen zustande bringen, und betrat hierbei den richtigen Weg, indem er verschiedene Mineralien auf ihre Fähigkeit korrodiert zu werden prüfte. Ebenso wie auf Marmor, wurden die Ätzungen auf Platten aus Dolomit, Magnesit und Osteolith beobachtet, Silikate zeigten jedoch keine Korrosionen; auf Gipsplatten wurde der Wurzelverlauf durch erhabene Linien gekennzeichnet, da die engangeschmiegten Wurzeln den Gips gegen die Lösung durch die Bodenflüssigkeit schützten. Die Mineralien, bei denen nun SACHS Korrosion fand, sind sämtlich in kohlensäurehaltigem Wasser löslich. Nach den Angaben bei KNOP[6]) ist erforderlich zur Lösung je eines Gewichtsteils des Minerals an kohlensäuregesättigtem Wasser: für Apatit 393000, für gefälltes neutrales Calciumphosphat 1503, für basisches Calciumphosphat 1102, für gebrannte Knochen 2823, für Elfenbeinspäne 5620, für Calciumkarbonat 10600 Teile Wasser. Zahlreiche andere Daten sind bei MULDER[7]) zusammengestellt. SACHS selbst äußerte sich bezüglich der Rolle der Kohlensäure bei der Lösung von Gesteinen sehr vorsichtig. Bestimmter lauten die Angaben von REINKE[8]) in späterer Zeit, und in der Tat läßt es sich experimentell wahrscheinlich

1) J. LIEBIG, Lieb. Ann., Bd. CV, p. 109 (1858). — 2) J. NÖGGERATH, Westermanns Illustr. Monatshefte, 1859, No. 35; zit. von NOBBE in Landw. Versuchstat., Bd. IV, p. 216 (1862). — 3) J. SACHS, Bot. Ztg., 1860, p. 117; Experimentalphysiol. (1865), p. 188. — 4) L. KNY, Sitz.-Ber. Ges. naturforsch. Freunde Berlin 1896, No. 7. Die Moosrhizoiden üben nach H. PAUL, Englers bot. Jahrb., Bd. XXXII, p. 231 (1903) keine korrodierenden Wirkungen aus. — 5) MULDER, Chemie der Ackerkrume, Bd. II, p. 270 (1862). — 6) W. KNOP, Kreislauf d. Stoffes (1868), Bd. I, p. 179. — 7) MULDER, Chemie der Ackerkrume, Bd. I, p. 515, 198. — 8) J. REINKE, Lehrb. d. allg. Bot. (1880), p. 467. Vgl. aber auch KNOP, l. c., p. 659.

machen, daß die von den Wurzeln produzierte CO_2 bei dem Zustandekommen der Korrosionen den Hauptanteil besitzt [CZAPEK[1])].

Wenn man feinstes gebranntes Gipsmehl mit dem gleichen Gewichte anderer wasserunlöslicher Verbindungen (Carbonat von Ca, Mg, Fe, Al, Phosphate derselben Metalle) und mit Wasser zu einem dicken Brei anrührt, und diesen Brei auf einer Spiegelglasplatte erstarren läßt, erhält man schöne zu Korrosionsversuchen trefflich geeignete Platten, deren Löslichkeit in verschiedenen Säuren bestimmt und gewählt werden kann. Ich konnte nun zeigen, daß alle jene Platten, welche aus einem in CO_2-reichem Wasser merklich löslichen Stoffe bestanden (Ca-, Mg-, Fe-Karbonat, Ca-, Mg- und Fe-Phosphat) auch von den Wurzeln korrodiert wurden, während das in CO_2-gesättigtem Wasser unlösliche, hingegen in HCl, HNO_3, H_2SO_4, H_3PO_4, Oxalsäure, Weinsäure, Apfelsäure, Citronensäure und Milchsäure lösliche Aluminiumphosphat von den Wurzeln nicht angegriffen werden konnte. Außer in CO_2 ist das Tonerdephosphat aber auch in Essigsäure und Propionsäure sehr wenig löslich. Diese beiden Fettsäuren geben aber eine intensive Bläuung in Kongorotlösungen, während Wurzeln, welche an mit Kongorot gefärbten Gipsplatten hinwachsen, keine blauen Spuren hinterlassen. Damit sind auch diese Säuren als Ursache der Korrosionen ausgeschlossen, und wir müssen der Kohlensäure die Hauptrolle bei den in Rede stehenden Lösungsvorgängen zuteilen. Die Versuche mit Kongorot widerlegen aber auch die neuestens von PRIANISCHNIKOFF[2]) als möglich hingestellte Ansicht, daß organische Säuren für die Korrosion von Kalkplatten verantwortlich zu machen sind. Wenn in den Sandkulturen von PRIANISCHNIKOFF Aluminiumphosphat tatsächlich von verschiedenen Pflanzen als Phosphatquelle ausgenutzt werden konnte, so kommen hierbei nicht allein die aktiven Tätigkeiten der Wurzeln, sondern auch alle sekundären nicht mikrobischen und mikrobischen Umsetzungen im nicht sterilen Substrate in Frage. Vielleicht genügt sogar der minimale in CO_2 lösliche Anteil des $AlPO_4$, um in längerer Zeit merkliche Nährwirkungen zu erzielen.

Die CO_2-Produktion der Wurzeln war schon älteren Forschern [MURRAY, WIEGMANN[3])] aufgefallen, und WIEGMANN und POLSTORFF hatten dieselbe in einfacher Weise dadurch zuerst nachgewiesen, daß sie Wurzeln einige Stunden in neutraler schwacher Lakmuslösung wachsen ließen, worauf sich Rotfärbung einstellte, welche durch Kochen leicht zum Verschwinden gebracht werden konnte. Auch die Entfärbung von sehr schwach alkalischer, mit Phenolphthalein rot gefärbter Flüssigkeit durch Wurzeln beruht, wie ich gezeigt habe (l. c. 1896), nur auf der CO_2-Ausscheidung. KNOP[4]) berichtete über eine Reihe von quantitativen Bestimmungen der von Wurzeln abgegebenen CO_2, welche bei einer Maispflanze von 90 cm Höhe in 24 Stunden zwischen 0,201 und 0,558 g CO_2 bei gewöhnlicher Temperatur betrug, während eine kräftig wachsende Bohnenpflanze in 12 Nachtstunden zwischen 0,020 und 0,076 g CO_2 erzeugte. Bei normal im Boden vegetierenden Wurzelsystemen dürften wohl noch bedeutend höhere Zahlen erreicht werden. Voraussichtlich ist nun gerade die Imbibitionsflüssigkeit der schleimigen Membranschichten der Wurzelhaare, welche mit den Bodenpartikelchen in so innigem Kontakte stehen, sehr reich an gelöster Kohlensäure. Da nun diese Kohlen-

1) F. CZAPEK, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXIX, p. 321 (1896). — 2) D. PRIANISCHNIKOFF, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 184 (1904). — 3) J. MURRAY, zit. bei TREVIRANUS, Physiolog., Bd. II, p. 111; A. J. WIEGMANN sen., Jahresber. üb. d. Result. d. Arb. physiol. Bot., 1834, v. MEYEN. — 4) KNOP, Kreislauf d. Stoff., Bd. I, p. 660.

säurelösung nicht anders wirkt, wie jede andere Säure von entsprechender Konzentration von H-Ionen, so können die Korrosionserscheinungen sehr gut durch die von den Wurzeln erzeugte CO_2 allein hervorgebracht werden.

Durch diese Tatsachen und Experimente ist sicher nachgewiesen, daß die Pflanzenwurzeln durch vitale Prozesse die Löslichkeit der mit ihnen in Kontakt stehenden Bodenteilchen vermehren und aktive Lösungsprozesse verursachen. Erklären nun aber alle diese Ergebnisse den kolossalen Einfluß der Vegetation auf den Boden? In älterer und neuerer Zeit begegnen wir diesbezüglich nur berechtigten Zweifeln. Schon LIEBIG[1]) machte geltend, daß wir durch Auslaugen des Bodens mit kohlensäurereichem Wasser nur verschwindende Bruchteile derjenigen K und P_2O_5-Menge zu entziehen vermögen, welche sich die Pflanzen zunutze machen können. Auch DIETRICH[2]) fand, daß aus Buntsandstein- und Basaltböden durch die Vegetation bedeutend mehr Bestandteile entzogen wurden, als bloße Verwitterung in lösliche Form zu bringen vermag. In neuerer Zeit begegnet man am häufigsten der Vorstellung, daß die Wurzeln außer CO_2 auch noch stärkere Säuren produzieren, welche kräftig aufschließende Wirkung auf unlösliche Mineralien besitzen. Welche Berechtigung hat nun diese Ansicht?

Bei seinen Versuchen, elektrochemische Kräfte in Pflanzen nachzuweisen, entdeckte 1833 BECQUEREL[3]), daß alle Keimwurzeln, auf angefeuchtetes neutrales Lakmuspapier gelegt, die Eigenschaft haben, dasselbe an den Berührungsstellen lebhaft und dauernd rot zu färben. Zweifellos ist hier Kohlensäure nicht die Ursache, und wie ich (l. c. 1896) dargelegt habe, wurde irrigerweise lange Zeit hindurch diese Erscheinung mit der durch CO_2 verursachten Gesteinskorrosion zusammen auf eine gemeinsame Ursache bezogen. BECQUEREL meinte, es handle sich um Essigsäure; andere Autoren, wie SPRENGEL[4]), ließen die Natur der Säure unbestimmt; BOUSSINGAULT[5]) nahm an, es dürfte Milchsäure vorliegen. Aber sowohl die Ansicht von BEQUEREL, welcher sich später OUDEMANS und RAUWENHOFF[6]), LIEBIG[7]), sowie SCHOOR[8]) angeschlossen haben, wie die letzterwähnte Meinung ist nicht zutreffend, wie schon 1862 durch SCHULZ[9]) nachgewiesen worden ist. Dagegen gelang es GOEBEL[10]) in neuerer Zeit tatsächlich, eine organische Säure, nämlich Ameisensäure, in der Kulturflüssigkeit von Lepidium- und Hordeumkeimlingen aufzufinden, was ich vollständig bestätigt fand. Allein diese Ameisensäure stammt nicht von den Wurzelhaaren, welche vorzugsweise die Lakmusrötung hervorrufen, sondern von den sich abschülfernden Wurzelhaubenzelle und entsteht wohl durch sekundäre Zersetzungsprozesse. Auch scheint nicht freie Ameisensäure, sondern ein Alkalisalz derselben vorzuliegen. Wenn man die Wurzelhaare und die Wurzelspitze zwischen blauem Lakmuspapier zerdrückt, zeigt sich bei den ersteren eine deut-

---

1) LIEBIG, Die Chemie in ihrer Anwend. etc., 7. Aufl., Bd. II, p. 108 (1862). — 2) DIETRICH, zit. bei A. MAYER, Agrik.-Chem., Bd. II, p. 1 (Bodenkunde), 4. Aufl., p. 58 (1895). — 3) BECQUEREL, Ann. chim. phys. (2), Tome LII, p. 240 (1833); Lieb. Ann., Bd. VIII, p. 92 (1833); Archiv. de Botan., Tome I, p. 400 (1833). — 4) C. SPRENGEL, Lehre v. Dünger (1839), p. 23. — 5) J. B. BOUSSINGAULT, Die Landwirtsch. in ihren Bezieh. zur Chem., deutsch v. GRAEGER, 2. Aufl., 1851, Bd. I, p. 24. — 6) A. C. OUDEMANS u. RAUWENHOFF, Linnaea, Bd. XXX, p. 220 (1859—60). — 7) LIEBIG, l. c., Bd. II, p. 7. Vgl. auch MERCADANTE u. COLOSI, Ber. chem. Ges., Bd. VIII, p. 442 (1875). — 8) W. K. SCHOOR, Just bot. Jahresber., 1878, Bd. I, p. 547. — 9) M. SCHULZ, Journ. prakt. Chem., Bd. LXXXVII, p. 129 (1862). — 10) GOEBEL, Pflanzenbiol. Schilderungen, Bd. II, p. 211 (1891). Über die Bestimmung: CZAPEK, l. c., p. 335 ff.; A. LIEBEN, Sitz.-Ber. kais. Akad. Wien, Bd. CII (IIb), p. 717 (1893).

lich stärker saure Reaktion. Ich selbst versuchte sowohl in der Kulturflüssigkeit von Keimlingen, wie in den rot gefärbten Partien von Lakmuspapier auf mikrochemischem Wege die vorhandenen Stoffe zu identifizieren. Da sich sehr allgemein Kali und Phosphorsäure nachweisen ließen, kam ich zur Ansicht, daß die roten Flecke von saurem Kaliumphosphat (KH_2PO_4) herrühren, welches in geringer Menge in den Wurzelhaarmembranen zugegen ist. Jedoch geben die Tröpfchen, welche man im feuchten Raume als Ausscheidung der Wurzelhaare regelmäßig beobachten kann, keine saure Reaktion, so daß man im Zweifel sein kann, ob die Rötung des blauen Lakmuspapieres im Kontakte mit Wurzelhaaren wirklich auf ein saures Sekret zu beziehen ist, oder ob geringfügige Diffusionsprozesse ohne größere ökologische Bedeutung hierbei in Betracht kommen. Daß beim Nachweise des KH_2PO_4 in den roten Stellen des Lakmuspapieres durch die beim Abnehmen der Wurzeln unvermeidlichen Verletzungen der Wurzelhaare und Austritt von Zellsaftbestandteilen das Resultat nicht beeinflußt wird, geht daraus hervor, daß man in der Kulturflüssigkeit von Keimlingen, die frei in Wasser eintauchten, dieselben Befunde erhält.

Obwohl es sich nicht in Abrede stellen läßt, daß durch das nachgewiesene KH_2PO_4 als Säure mäßiger Stärke gewiß Wirkungen auf das Substrat ausgeübt werden können, hat es bisher kaum den Anschein, als ob diese Effekte im natürlichen Leben der Wurzeln große Bedeutung hätten, wie ja schon der Ausfall der Korrosionsversuche zeigt. Auch müssen wohl noch Versuche mit vollentwickelten Wurzelsystemen die an Keimwurzeln angestellten ergänzen. Säurewirkungen könnten jedoch auch ohne Sekretion durch chemische Umsetzungen im Bodensubstrate bedingt sein. Es steht einmal kein theoretisches Bedenken der Annahme entgegen, daß die elektive Tätigkeit der Wurzeln bei der Resorption von Salzen sich nicht allein auf die undissoziierten Molekel, sondern auch auf die Ionen erstreckt, so daß gegebenfalls nur das Kation aufgenommen wird, während das Anion (der Säurerest) zurückbleibt. Anders haben wir uns wohl auch die Entstehung der Salzsäure im Magensafte nicht zu denken. Doch fehlen hierüber experimentelle Nachweise. Es wurde wohl von RAUTENBERG und KÜHN[1]) angegeben, daß Wurzeln von Mais und Bohne in Chlorammoniumlösung saure Reaktion im Laufe einiger Tage erzeugen; bei Ammoniumsulfat, -nitrat, -phosphatdarreichung erfolgte keine Ansäurung. Dieser Effekt könnte sehr wohl auf Zurückbleiben der Cl-Ionen beruhen. Mir selbst mißlang die Wiederholung des Versuches, da die Versuchsbedingungen in der zitierten Arbeit viel zu ungenau angegeben sind. Ein Gegenstück könnte die Beobachtung NÄGELIS[2]) liefern, wonach in mit Weinsäure angesäuerten Schimmelpilzkulturen die Reaktion neutral wurde, ja bei Asparagin-Nährlösung sogar schwach alkalisch. Das alles ist noch experimentell auf eine gesicherte Basis zu stellen. In der von KOHN[3]) geäußerten Form dürfte aber die Theorie der Säurebildung durch Umsetzung im Substrate wohl kaum aufrecht zu erhalten sein. Die ältere von LIEBIG und ZÖLLER[4]), ferner von EMMERLING[5]) über die Natur der Säurewirkung der Wurzeln im

1) F. RAUTENBERG u. G. KÜHN, Landw. Versuchstat., Bd. VI, p. 355 (1864). Hierzu VINES, Lectures on the Physiol. of Plants (1886), p. 55. — 2) C. v. NÄGELI, Sitz.-Ber. königl. bayr. Akad. München, 3. Mai 1879, p. 308. — 3) R. KOHN, Landw. Versuchstat., Bd. LII, p. 315 (1899). Vgl. hierzu CZAPEK, ibid., p. 467. C. MONTANARI, Staz. sper. agr. ital., Vol. XXXVII, p. 806 (1904). — 4) PH. ZÖLLER, Landw. Versuchstat, Bd. V, p. 40 (1863); SCHUMACHER, ibid., Bd. IV, p. 270 (1862). — 5) A. EMMERLING, Ber. chem. Ges., Bd. X, p. 650 (1877).

Boden läuft nur teilweise auf die Heranziehung chemischer Umsetzungen im Substrate hinaus und setzt voraus, daß in dem Zellinhalt der Wurzelhaare eine saure Lösung vorhanden ist, welche in freien diosmotischen Austausch mit Salzen des Bodens treten kann. Die theoretische, vollkommen unanfechtbare Grundlage ist die, daß durch Massenwirkung dieser verdünnten schwächeren Säure mit der Zeit ansehnliche Mengen unlöslicher Bodensalze umgesetzt werden können. Füllt man ein Trichterrohr mit Wasser, welchem eine leicht saure Reaktion durch einige Tropfen einer schwachen Säure erteilt worden ist, und überbindet dasselbe mit Schweinsblase, welche feucht erhalten wird, so kann man sich leicht davon überzeugen, daß sehr bald nach Auflegen eines Stückchens Ca- oder Mg-Phosphat, Ca-Carbonat etc. die betreffenden Ionen Ca, Mg, HPO_4 in der Rohrflüssigkeit nachweisbar sind. Kann sich hierbei in der Rohrflüssigkeit ein schwer lösliches Salz bilden, wie bei der Diffusion von Oxalsäure gegen $CaCO_3$, so sind aus naheliegenden Gründen die Vorgänge besonders beschleunigt.

Eine weitere Reihe von Möglichkeiten eröffnet sich, wenn wir an durch Mikroben bedingte Spaltungen und Fettsäurebildung auf Kosten der abgestoßenen Zellen (deren Kohlenhydrate und Proteinsubstanzen) denken. Schon MULDER[1]) deutete solche Eventualitäten allgemein an. Doch fehlen derzeit Untersuchungen, welche es erlauben würden, die Tragweite dieser Vorgänge, die ja unstreitig in gewissem Ausmaße stattfinden, genügend abzuschätzen. Aus dem Vorgeführten dürfte sich ermessen lassen, wie groß die Sicherheit ist, welche man besitzt, wenn man aus dem an Zellsaft von Wurzeln ermittelten Aziditätsgrad auf die Assimilierbarkeit unlöslicher Bodenbestandteile schließt [z. B. DYER[2])] und mit einer Säure (Zitronensäure) von annähernd der gleichen Azidität die Bodenqualität zu ermitteln trachtet. Angewendet wurde 1-proz. Zitronensäure. Die Ansicht, daß Eisensalze (Eisentartrat) die Hauptwirkung bei der Aufschließung der unlöslichen Bodenbestandteile ausüben, wie POULET[3]) will, wird durch nichts bewiesen.

Kommen nun andere „Wurzelausscheidungen" als Säuren bei der Aufschließung unlöslicher Bodenbestandteile und überhaupt für die Wirkung der Vegetation auf den Boden in Betracht? In älterer Zeit spielten die Wurzeln in ihrer Bedeutung als Ausscheidungsorgane eine große Rolle. Es war wohl 1768 zuerst der anonyme Verfasser (S. SIMON) der Schrift „Des Jacinthes", welcher solche Anschauungen äußerte. Später führte BRUGMANS[4]) eingehend aus, wie besonders des Nachts durch die äußersten Enden der Würzelchen Säfte auströpfelten, welche den benachbarten Pflanzen teils schädlich, teils nützlich seien. Da bedeutende Männer, wie A. v. HUMBOLDT[5]), sich dieser Theorie anschlossen, gewannen diese Ideen viel Verbreitung. SENEBIER[6]) brachte die an den Wurzeln im feuchten Raume erscheinenden Tröpfchen mit der Ausscheidungslehre in Zusammenhang. Später vertraten PLENK[7]) und ganz

1) MULDER, Physiol. Chem. (1844), p. 703. — 2) B. DYER, Journ. chem. soc., 1894, p. 115; A. D. HALL u. PLYMEN, Proc. chem. soc., Vol. XVII, p. 239 (1901); BERJU, Landw. Versuchstat., Bd. LV, p. 19 (1901); SJOLLEMA, Chem.-Ztg., Bd. XXV, p. 311 (1901). — 3) V. POULET, Compt. rend., Tome CXXIII, p. 356 (1896). — 4) BRUGMANS, De mutata humorum in regno organico indole, 1786. Das oft wiederkehrende Zitat „De Lolio ejusdemque varia specie" 1785, ist wohl auf HUMBOLDT, l. c., zurückzuführen. Eine Schrift „de lolio" ist nicht aufzufinden. Vgl. TREVIRANUS, Physiologie, Bd. II, p. 115. — 5) A. v. HUMBOLDT, Aphorismen a. d. chem. Physiol. der Pflanz., 1794, p. 116. Vgl. aber p. 184 die Bemerkungen v. HEDWIG. — 6) J. SENEBIER, Physiol. végét., Tome I, p. 315. — 7) J. PLENK, Physiol. u. Path. d. Pflanz., 1801, p. 67.

besonders MACAIRE PRINSEP[1]) die Lehre von den Wurzelexkreten, ja GASPARRINI[2]) wollte sogar gesehen haben, wie sich die Wurzelhaare durch einen Deckel öffnen, um das Sekret zu entleeren. Seit COTTA[3]) taten zahlreiche Forscher, vor allem WALSER, MOHL, LINK, MEYEN[4]) dar, daß die sogenannten „Wurzelausscheidungen" vieler Autoren nur die in regressiver Metamorphose begriffenen, verquollenen, abgestoßenen Wurzelhaubenzellen waren, und die von BRUGMANS vermuteten „Feindschaften" und „Freundschaften" der Pflanzen sich durch nähere Beobachtung nicht bewahrheiten. Was sich vielmehr über Exosmose und Endosmose an Wurzeln sagen läßt, hat bereits BOUSSINGAULT[5]) zutreffend zusammengefaßt. Nun finden sich aber wertvolle Aschenstoffe mit organischen Substanzen zusammen in den pflanzlichen und tierischen Resten im Boden, welche im Humifikationsprozesse begriffen sind. Sind die Wurzeln der Phanerogamen imstande, sich diese Substanzen direkt durch aktive Wirkungen zugänglich zu machen, oder sind sie ganz auf die werktätige Mithilfe der Bodenbakterien und Pilze, auf die mikrobischen Mineralisierungsprozesse angewiesen? Es hat derzeit den Anschein, als ob vorwaltend letzteres der Fall wäre, MOLISCH[6]) hat in einer inhaltsreichen Arbeit der Idee Ausdruck verliehen, daß die Pflanzenwurzeln oxydierende, reduzierende Wirkungen auf ihr Substrat ausüben und auch amylolytische und Invertasenwirkungen entfalten. Die als Kaliumpermanganatreduktion angegebene Braunfärbung der Wurzeloberfläche in sehr verdünnter $KMnO_4$-Lösung wurde schon von SACHS[7]) beobachtet und richtig auf die Abwesenheit einer undurchlässigen Cuticula bei Wurzeln bezogen. Wahrscheinlich hängt diese Erscheinung teils mit der Produktion von Ameisensäure, dann aber überhaupt mit der Reaktion zwischen den Zellmembransubstanzen und dem Permanganat zusammen. Die von MOLISCH aufgefundene Bläuung von Guajakharzemulsion durch Wurzeln dürfte wohl tatsächlich auf Oxydasen zurückzuführen sein; sie tritt aber nicht ein, wenn man auf das sorgfältigste Verletzungen der Wurzeln vermeidet (CZAPEK l. c. 1896). Das letztere gilt auch von den diastatischen, invertierenden und proteolytischen Wirkungen an der Wurzeloberfläche. Auch DUCLAUX[8]) konnte hinsichtlich einer Enzymproduktion durch Wurzeln nur zu negativen Ergebnissen gelangen.

Daß die von den Humusstoffen der Ackererde gebundenen Mineralstoffe besondere Bedeutung als Nährstoffe bei den Wurzeln haben, hat EGGERTZ[9]) angenommen, ohne daß ich seiner Argumentation ohne weiteres beistimmen könnte.

Ob die von TAVERNIER[10]) an Citrus- und Punicawurzeln beobachteten „Ausscheidungen" von Gips und Calciumkarbonat normale Bildungen waren, ist mir zweifelhaft.

1) MACAIRE PRINSEP, Ann. chim. phys. (2), Tome LII, p. 225 (1833); Lieb. Ann., Bd. VIII, p. 78 (1833); DECANDOLLE, Physiologie, Bd. I, p. 218 (1833). Auch CHATIN, Bot. Ztg., 1847, p. 782. — 2) GAPARRINI, Bot. Ztg., 1857, p. 773; Ricerche sulla Natura dei Succiatori, 1856. — 3) H. COTTA, Naturbeobacht. über Beweg. u. Funktion d. Saftes (1806), p. 47. — 4) E. WALSER, Dissert. Tübingen, 1838; MOHL, Pflanzenzelle, p. 96; LINK, Grundlehren d. Anat. u. Physiol. (1807), p. 136; Flora 1848, p. 591; CAUVET, Ann. sc. nat. (4), Tome XV, p. 320 (1861); MEYEN, Neues System d. Pflanzenphysiol., Bd. II, p. 525 (1838); MULDER, Physiol. Chem. (1844), p. 680. — 5) BOUSSINGAULT, Agronomie etc., Tome V, p. 308. — 6) H. MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. XCVI (I), p. 85 (1887). — 7) J. SACHS, Landw. Versuchstat., Bd. II, p. 24 (1860). — 8) E. DUCLAUX, Compt. rend., Tome C, p. 66 (1885). — 9) C. G. EGGERTZ, Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 343. — 10) TAVERNIER, Bull. soc. bot. France, Tome XXXVII, p. 48 (1890).

Eine Reihe wichtiger Wechselwirkungen zwischen Wurzel und Boden fällt außerhalb des engeren Rahmens der „Biochemie". Dahin gehören die mechanischen Wirkungen, welche die Wurzeln durch ihr Längen- und Dickenwachstum ausüben, und die imstande sind, Ritzen im festen Gestein zu erweitern, ja Felsen zu sprengen, und so die Kontaktfläche der Bodengesteine mit der umspülenden Flüssigkeit zu vergrößern. Aber auch die Vermehrung der humusbildenden pflanzlichen Reste, die hierdurch bedingte Ansiedelung von Bodenmikroben der verschiedensten Wirkungsart, gehört mit zu den Wirkungen der Vegetation auf den Boden, welche im Laufe der Zeit den Fels urbar machen: das Gestein trocknet, von der dünnen Humusschicht bedeckt, nicht mehr völlig aus, wird fortdauernd an seiner Oberfläche ausgelaugt, die Bodenmikroben beteiligen sich selbst am Umsatz der gelösten Mineralstoffe. Die Untermischung mit organischen Resten verleiht dem Boden erst seine Wasser-haltende Kraft, die Fähigkeit, Mineralstoffe absorbiert zu halten und erhält dauernd die Möglichkeit einer guten gleichmäßigen Durchlüftung.

Alle diese Faktoren begünstigen wieder das Gedeihen der Wurzeln und ihre aufschließende Tätigkeit, und so schließt sich dieser Kreis, der so reich an wechselvollen Erscheinungen uns eine unerschöpflich reiche Quelle der wichtigsten biologischen Probleme darstellt.

Anhang: **Methodische Hinweise.**

Es kann hier aus mancherlei Gründen nicht unsere Aufgabe sein, die Methoden des Nachweises und der Bestimmung der Aschenstoffe pflanzlicher Materialien in extenso darzustellen. Begründet sind die meisten der bis zum heutigen Tage allgemein angewendeten Bestimmungsmethoden von LIEBIG selbst und seinen Schülern, welche den Anstoß dazu gaben, möglichst zahlreiche Erfahrungen über die Aschenbestandteile der Gewächse zu sammeln. Die trefflichen methodologischen Arbeiten von HEINTZ, ROSE, STRECKER, WILL und FRESENIUS[1]), welche um das Jahr 1850 herum die Wissenschaft bereicherten, waren das beste Zeugnis dafür, auf wie fruchtbaren und wohlvorbereiteten Boden diese Anregungen fielen, und als Denkmal dieser Zeit mögen wir die Sammlung der vielen tausend Aschenanalysen ansehen, welche WOLFF in außerordentlich sorfältiger Arbeit zusammengestellt hat, und welche die Zeit bis 1880 umfassen.

Eine genaue Darstellung der Methoden findet man außer in den rein analytisch-chemischen Handbüchern in KÖNIGS Handbuch der Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe[2]), ferner besonders auch in einer ausführlichen Arbeit von TOLLENS[3]).

In den beiden letzten Dezennien ist jedoch die Pflanzenphysiologie so bedeutend in ihren Fragestellungen und in ihren Verbindungen mit den übrigen physikalischen und biologischen Wissenschaften vorgeeilt, daß, wie in unseren Darlegungen immer wieder zu ersehen war, das

1) W. HEINTZ, Pogg. Ann., Bd. LXXII, p. 113 (1847); H. ROSE, ibid., Bd. LXX, p. 449 (1847); Bd. LXXVI, p. 305, 324 (1849); Bd. LXXX, p. 94 (1850); A. STRECKER, Lieb. Ann., Bd. LXXIII, p. 339 (1850); H. WILL u. FRESENIUS, ibid., Bd. L, p. 363 (1844); W. KNOP, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXVIII, p. 14 (1846). — 2) J. KÖNIG, Die Untersuch. landw. u. gewerbl. wicht. Stoffe, 2. Aufl., 1898, p. 186. — 3) B. TOLLENS, Journ. f. Landwirtsch.. Bd. L, p. 231 (1902).

angesammelte ältere Material leider modernen Ansprüchen nicht mehr genügt, zumal so oft nur praktische Gesichtspunkte berücksichtigt wurden. Es wäre so ziemlich die ganze Arbeit noch einmal vorzunehmen, wenn die notwendige neue Basis gesichert werden soll. Und auch die Methoden sind gegenwärtig so in Umbildung begriffen, daß in physiologischen Laboratorien es kaum mehr statthaft ist, den herkömmlichen Untersuchungsgang auf die Aschenstoffe in jedem Falle schematisch anzuwenden, sondern daß es eines der ersten Erfordernisse der Arbeit genannt werden muß, die passendsten Methoden durch eigene kritische Arbeit zu eruieren, beziehungsweise erst den Zwecken der Arbeit anzupassen.

Dies bezieht sich schon auf die Zerstörung der organischen Substanz, welche nach den älteren Veraschungsverfahren wohl nie ohne Verluste nach irgend einer Richtung bewerkstelligt wird. Es fehlt nicht an vervollkommneten Veraschungsapparaten [z. B. die von WISLICENUS[1]) angegebene Vorrichtung oder die wohl bald allgemein zu benutzenden elektrischen Veraschungsöfen]; doch wird es in zahlreichen Fällen vorteilhaft sein, Säuren zur Zerstörung der organischen Stoffe anzuwenden, entweder die KJELDAHLsche Mischung oder das von NEUMANN[2]) vorteilhaft befundene konzentrierte Schwefelsäure-Salpetersäure-Gemisch. Auch H_2SO_4-Persulfat (CAROsche Säure) ist versucht worden [TARUGI[3])]. Ferner ist das (von Verlusten an organisch gebundenem Schwefel wohl nie freie) Verfahren von GROUVEN[4]): Anwendung von überhitztem Wasserdampf bei 400—700° zu nennen. Für physiologische Zwecke dürfte besonders die Zerstörung der organischen Substanz mit konzentrierten Säuren weitgehend anwendbar sein.

Bei der Berechnung der einzelnen Aschenbestandteile entspricht dem heutigen Stande der Wissenschaft wohl kein anderes Verfahren, als dieselben als Ionen anzuführen, was aber erst in sehr wenigen Arbeiten geschehen ist. Die Methoden zur Aufsuchung der wichtigsten Aschenstoffe in pflanzlichen Geweben wurden, soweit sie physiologisch unentbehrliche Hilfsmittel darstellen, zumeist schon angeführt. Die nachfolgenden Bemerkungen mögen als Ergänzungen und Hinweise auf physiologisch verwendbare Methoden, ohne Anspruch auf Vollständigkeit, dienen.

Alkalimetalle. Die älteren Methoden lassen für das Kali die Wägung als Chlorid oder Platindoppelchlorid, für das Natrium nur die Bestimmung als Chlorid zu. BOES[5]) hat auch wieder eine neue Chloridmethode beschrieben. Schon lange Zeit wird angegeben, daß man gerade bei den Chloriden Verluste durch Verflüchtigung zu befürchten hat [AUDOUARD[6])]. Nach WOY[7]) scheint jedoch der angegebene Verlust an Kali durch Verflüchtigung mehr auf Rechnung der Feststellung dieses Verlustes zu kommen. Geringe Mengen von Chlornatrium kann man von Chlorkalium durch Auslaugen mit verdünntem Alkohol trennen, welcher das NaCl leichter löst [RÖTTGER-PRECHT[8])]. Große Vorteile bietet die Anwendung der von

1) H. WISLICENUS, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XL, p. 441 (1901); G. M. TUCKER, Journ. Landwirtsch., Bd. XLVIII, p. 64 (1900). — 2) A. NEUMANN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVII, p. 114 (1902); Bd. XLIII, p. 32 (1904). — 3) N. TARUGI, Gazz. chim. ital., Vol. XXXII (II), p. 380 (1902); Vol. XXXIV (I), p. 324 (1904). — 4) GROUVEN, Landw. Versuchstat., Bd. XXVIII, p. 343. Über physiologische Aschenanalysen u. ihre Aufgaben auch DENNSTEDT u. RUMPF, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLI, p. 42 (1904). — 5) A. BOES, Apothek.-Ztg., Bd. XVII, p. 201 (1902). — 6) AUDOUARD, Journ. prakt. Chem., Bd. II, p. 275 (1834). — 7) WOY, Zeitschr. Untersuch. Nahr.- u. Genußmittel, 1903, p. 893. — 8) RÖTTGER-PRECHT, Ber. chem. Ges., Bd. XVIII, p. 2076 (1885).

De Koningk[1]) entdeckten Kalireaktion: 10 Proz. $NaNO_2$ und etwas Kobaltchlorür, mit Essigsäure angesäuert, gibt noch mit 0,1 Proz. KCl-Lösung einen gelben Niederschlag von Kaliumnatriumkobaltinitrit. Curtman[2]) empfahl Natriumkobaltinitrit direkt als K-Reagens zu verwenden. Nach Bjilmann[3]) kann man mit diesem Reagens noch in 10 proz. Salzlösung 1 Äqu. K neben 4000 Äqu. Na. nachweisen. Darauf basierend, hat Gilbert[4]) eine sehr brauchbare gewichtsanalytische Methode zur Kalibestimmung ausgearbeitet. Autenrieth und Bernheim[5]) haben dieselbe physiologischen Zwecken adaptiert. Eine Kalibestimmungsmethode, welche Säureaufschließung benutzt, hat Neubauer[6]) angegeben. Sie beruht auf der Trennbarkeit der Alkalisulfate von Mg, PO_4, Fe, Al durch gesättigte Ätzkalklösung. Alle diese Methoden sind zu pflanzenphysiologischen Zwecken noch sehr wenig benutzt worden. Zum Nachweise sehr kleiner Mengen von Alkalien und Säuren endlich mag die Anwendung von mit Lakmus gefärbten Coconfäden unter dem Mikroskop nach Emich[7]) noch manche Anwendung in der Physiologie finden.

Magnesia. Kristalle zum mikrochemischen Nachweise soll man nach Pozzi-Escot[8]) mit der Fällung als Phosphat ohne Ammoniakzusatz erhalten; doch ist die Reaktion nicht so empfindlich, wie in ammoniakalischer Lösung. Eine ammoniakalische Mg-Salzlösung mit mellithsaurem Ammon eingedampft gibt nach Pozzi-Escot schöne Kristalle von mellithsaurer Ammoniakmagnesia. Nach Romijn[9]) ist es zum mikrochemischen Mg-Nachweis empfehlenswert, Zitronensäure zuzusetzen, bevor man als Doppelphosphat fällt. Nur Gegenwart von viel Zink stört diese empfindliche Probe. Zur quantitativen Mg-Bestimmung und Trennung von Alkalien eignen sich nach Herz und Drucker[10]) die Mg-Fällungen mit organischen Basen: Dimethylamin, Guanidin.

Zur Kalkbestimmung sind die neueren Arbeiten von Passon[11]) und von Peters[12]) zu vergleichen.

Über Eisenbestimmungsverfahren zu physiologischen Zwecken handeln Socin[13]) sowie Schmey[14]). Zur Bestimmung kleiner Manganmengen kann man nach H. Marshall[15]) durch Erhitzen mit Ammoniumpersulfat das gesamte Mangan als Superoxyd abscheiden. In Gegenwart von etwas Silbersalz findet aber Permanganatbildung statt, durch dessen Färbung man noch 0,001 mg Mn in $^1/_2$ ccm Flüsssigkeit nachweisen kann.

Phosphorsäure. Den früher reproduzierten Angaben sei noch hinzugefügt, daß auch Jolly[16]) in (tierischen) Geweben mit Hilfe der

1) L. de Koningk, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XX, p. 390 (1881). — 2) O. Curtman, Ber. chem. Ges., Bd. XIV, p. 1951 (1881). — 3) E. Bjilmann, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXXIX, p. 284 (1900). — 4) K. Gilbert, Dissert. Tübingen, 1898. — 5) W. Autenrieth u. R. Bernheim, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVII, p. 29 (1902). Mikrochem. Anwendung: A. B. Macallum, Journ. of Physiol., Vol. XXXII, p. 95 (1905). Eikonogen als Kalireagens: Alvarez, Chem. News, Vol. XCI, p. 146 (1905). — 6) H. Neubauer, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XLIII, p. 14 (1904). Phosphorwolframsäure als Kalireagens: E. Wörner, Ber. pharm. Ges., Bd. X, p. 4 (1900). — 7) F. Emich, Monatshefte Chem., Bd. XXII, p. 670 (1901). — 8) E. Pozzi-Escot, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 540 u. 1175. — 9) G. Romijn, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXXVII, p. 300 (1898). — 10) W. Herz u. K. Drucker, Zeitschr. anorgan. Chem., Bd. XXVI, p. 347 (1901). — 11) M. Passon, Zeitschr. angew. Chem., 1898, p. 776; 1901, Bd. XIV, p. 285. — 12) Ch. A. Peters, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 869. — 13) C. A. Socin, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XV, p. 93 (1890); F. Röhmann u. F. Steinitz, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXXVIII, p. 433 (1899). — 14) M. Schmey, ibid., Bd. XXXIX, p. 215 (1903). — 15) H. Marshall, Chem. News, Vol. LXXXIII, p. 76 (1901); Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 705; P. Pichard, Compt. rend., Tome CXXVI, p. 550 (1898); D. Vitali, Chem. Centr., 1898, Bd. II, p. 942; J. Gössl, Beih. bot. Centr., Bd. XVIII (1), p. 121 (1904). — 16) L. Jolly, Compt. rend., Tome CXXV, p. 538 (1897).

Molybdat-HNO_3-Methode den Nachweis von organisch gepaarter Phosphorsäure geführt hat. Nach BEHRENS[1]) kann man mit Hilfe der Molybdatreaktion mikrochemisch noch 0,000015 mg Phosphorsäure nachweisen. Zur quantitativen Phosphorsäurebestimmung läßt sich die Molybdatfällung sehr allgemein anwenden und es geschieht die Fällung gegenwärtig gewöhnlich in Gegenwart von Ammoniumcitrat („Citratmethode"), bezüglich welcher Methode wohl auf die Handbücher der analytischen Chemie verwiesen werden darf. Die Molybdatfällung läßt sich auf die P_2O_5-Bestimmung im Ätherextrakt, Wasserextrakt von Pflanzenmaterialien gewöhnlich leicht anwenden. Größere Schwierigkeiten entstehen bei der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure durch das Veraschen, weil bei dem zur Verhütung von Zersetzungen angewendeten Zusatze von K_2CO_3 während des Glühens Pyrophosphorsäure teilweise gebildet wird, welche erst durch Kochen mit HNO_3 in H_3PO_4 übergeführt wird. Vorschläge zur Vermeidung der dadurch entstehenden Fehler hat RIEGER[2]) gegeben. Es empfiehlt sich gerade bei der Phosphorsäurebestimmung die Zersetzung der organischen Substanzen mit konzentrierter Säure (Kjeldahlsäure oder H_2SO_4—HNO_3-Mischung) vorzunehmen und, wie NEUMANN[3]) gezeigt hat, erhält man auf diese Weise sehr genaue Resultate. Substanzen, welche Phosphorreaktionen geben, lassen sich nach FISCHER[4]) aus phosphorhaltigen organischen Substanzen nicht abspalten. Bezüglich der Trennung von Phosphorsäureestern von Säurephosphaten sei auch auf die Angaben von HART und ANDREWS[5]) verwiesen.

Schwefel. Die zu biochemischen Zwecken nötigen Methoden zum qualitativen Nachweise und zur quantitativen Bestimmung des Gesamtschwefels haben seit den grundlegenden Arbeiten von HEINTZ[6]) relativ geringe Ausbildung erfahren. Noch unbefriedigender sind die vorliegenden Methoden zur Bestimmung der verschiedenen Formen, in denen Schwefelverbindungen im Organismus vorkommen. Zu den bekannten S-Reaktionen, welche zum qualitativen, auch mikrochemischen Nachweise von Schwefelverbindungen dienen (von denen die PbS-Reaktion, sowie die Nitroprussidnatriumprobe am häufigsten verwendet wurden), kann noch die von BRUNNER[7]) angegebene Reaktion kommen. S- oder sulfidhaltige Proben geben nach längerem Stehen mit starker Alkalilauge und Zufügen von Nitrobenzol und etwas Alkohol eine rötliche Farbe. Zum mikrochemischen Schwefelnachweis empfahl EMICH[8]) die Präparate mit Calciumchloridlösung zu benetzen und sie Bromdämpfen auszusetzen; es entstehen Gipsnadeln bei Gegenwart von Schwefelverbindungen. Bei der gewöhnlichen Veraschungsmethode ist es unmöglich, brauchbare Schwefelbestimmungen zu erhalten, weil große Verluste durch Entweichen von SO_2 stattfinden. Besser ist es, die Veraschung in Gegenwart von Calciumacetat [FRAPS[9])] oder $Ca(NO_3)_2$ und CaO [KONINGK[10])] vorzunehmen; noch genauer werden die Resultate, wenn man Soda und Na_2O_2 zufügt [HOEHNEL-

---

1) H. BEHRENS, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXX, p. 125 (1891). — 2) F. RIEGER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXIV, p. 109 (1901). — 3) A. NEUMANN, Arch. Anat. u. Physiol., 1900, p. 159. Auch GAROLA, Chem. Centr., 1896, Bd. II, p. 597. — 4) AUG. FISCHER, Pflüg. Arch., Bd. XCVII, p. 578 (1903). — 5) E. HART u. W. H. ANDREWS, Amer. chem. journ., Vol. XXX, p. 470 (1903). — 6) W. HEINTZ, Pogg. Ann., Bd. LXXXV, p. 424 (1852). — 7) TH. BRUNNER, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XX, p. 390 (1881). — 8) F. EMICH, ibid., Bd. XXXII, p. 163 (1893); Bot. Centr., Bd. LV, p. 299 (1893). — 9) G. S. FRAPS, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXIV, p. 346 (1902). — 10) L. DE KONINGK u. NIHOUL, Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 343.

GLASER, v. ASBOTH [1])] und man kann nach MODRAKOWSKI [2]) die Oxydation schon vor dem Veraschen beginnen und die Veraschung unter weiterem Zusatze von Na_2O_2 zu Ende führen (Harn). Das Erhitzen ist mittelst Spiritusflamme oder elektrischer Heizung zu bewerkstelligen. Die beste Methode zur Schwefelbestimmung ist nach BARLOW [3]) die nach BERTHELOT und ANDRÉ [4]) ausgeführte Verbrennung, welche BARLOW einigen Modifikationen unterzogen hat. Alle Methoden laufen darauf hinaus, den Gesamtschwefel ohne Verlust zu SO_4 zu oxydieren und die SO_4 durch Cl_2Ba zu fällen. SILBERBERGER [5]) findet Vorteile, die Fällung mit $SrCl_2$ in alkoholischer Lösung auszuführen. KLOBUKOW [6]) beschrieb eine maßanalytische Schwefelbestimmungsmethode, bei welcher das Sulfat mit H_2 i. stat. nasc. zu H_2S reduziert und letzterer jodometrisch bestimmt wird.

Zur Bestimmung von Borsäure ist die Arbeit von PARTHEIL und ROSE [7]) zu vergleichen.

Zum Nachweise von Spuren von Chlorwasserstoffsäure kann nachstehendes Verfahren von VILLIERS und FAYOLLE [8]) dienen, bei welchem Gegenwart von Bromiden und Jodiden irrelevant ist. Die zu prüfende Flüssigkeit wird auf das Volumen von 10 ccm gebracht und in einem Kolben mit Schwefelsäure und $KMnO_4$ oxydiert. Die übergehenden Dämpfe leitet man in eine mit Essigsäure versetzte Anilinlösung ein, in der Cl in größerer Verdünnung eine violette oder blaue Färbung, bei Gegenwart größerer Mengen einen schwarzen Niederschlag von Oxydationsprodukten erzeugt. Ist Br und J nicht zugegen, so kann man noch weniger als 1 mg HCl auf diese Art nachweisen; bei Gegenwart von Br und J ist die Empfindlichkeit der. Probe geringer. CNH darf nicht zugegen sein. Beim gewöhnlichen Veraschen findet immer Verlust durch Verflüchtigung von Chloriden statt. Zahlenangaben hierüber hat DAVIES [9]) gemacht. Bei Zusatz von Na_2CO_3 (5 Proz. der Substanz) ist der Verlust selbst bei $MgCl_2$ vermieden.

Über den Nachweis von Bromwasserstoff in Gegenwart von Jod haben VILLIERS und FAYOLLE [10]) gleichfalls Versuche angestellt. Für die Methode der Fluorbestimmung ist die Arbeit von JODLBAUER [11]) zu vergleichen.

Auf die analytischen Methoden, welche bei der Bodenuntersuchung Anwendung finden, braucht hier wohl nicht näher eingegangen zu werden. Von neueren Arbeiten auf diesem Gebiete seien diejenigen von FÖRSTER [12]) und von CAMERON [13]) als größere allgemeinere Studien genannt.

1) GLASER, Chem.-Ztg., 1894, p. 1448; v. ASBOTH, ibid., Bd. XIX, p. 2040 (1895); A. NEUMANN u. J. MEINERTZ, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIII, p. 36 (1904). — 2) G. MODRAKOWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XXXVIII, p. 562 (1903). — 3) W. E. BARLOW u. TOLLENS, Journ. f. Landwirtsch., Bd. LI, p. 289 (1903); BARLOW, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXVI, p. 341 (1904). — 4) BERTHELOT u. ANDRÉ, Compt. rend., Tome CV, p. 1217 (1887); Tome CXXVIII, p. 17 (1899). — 5) SILBERBERGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVI, p. 2755 (1903). — 6) KLOBUKOW, ibid., Bd. XVIII, p. 1861 (1885). — 7) A. PARTHEIL u. J. A. ROSE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIV, p. 3611 (1901). — 8) A. VILLIERS u. FAYOLLE, Compt. rend., Tome CXVIII, p. 1152, 1204 (1894). — 9) H. E. DAVIES, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 916. — 10) VILLIERS u. FAYOLLE, Compt. rend., Tome CXVIII, p. 1265 (1894). — 11) JODLBAUER, Zeitschr. Biolog., Bd. XLI, p. 487 (1901). — 12) O. FÖRSTER, Chem.-Ztg., Bd. XXVIII, p. 36 (1904). — 13) F. K. CAMERON u. F. J. BREAZEALE, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXVI, p. 29 (1904).

Sechsundsechzigstes Kapitel: **Chemische Reizwirkungen.**

§ 1.
Einleitung.

Die verschiedenartigen Stoffe, welche der Pflanzenorganismus zu resorbieren vermag, entfalten nicht nur die Erfolge von Ersatzmaterialien. d. h. jene Wirkungen, welche man als Nähreffekte schlechthin zu bezeichnen hat. Die Pflanze ist vielmehr in ihrer Wechselbeziehung zu den chemischen Einflüssen der Außenwelt ebenso ein reizbarer Organismus wie bezüglich anders gearteter äußerer Einwirkungen, und chemische Reizerfolge spielen in dem Wechselspiel zwischen den Stoffen der Außenwelt und dem pflanzlichen Organismus eine außerordentlich bedeutsame Rolle. Zum Teil sind die chemischen Reizwirkungen lange übersehen worden und man hat sie am frühesten bei der Darreichung von Substanzen erkannt, welche im Leben der Pflanze unter natürlichen Verhältnissen nicht zur Resorption gelangen. Doch sind die ganzen chemischen Beziehungen der Pflanze zur Außenwelt, ihre ganze Ernährung, ein außerordentlich kompliziertes System von chemischen Reizen und Reizerfolgen.

In zahlreichen Fällen ist die Aufnahme der wirksamen Substanz die Ursache des langsamen oder raschen Todes der Pflanze, und man spricht herkömmlich von Gift und Vergiftung. Die letzteren Wirkungen waren es, welche zuerst das Augenmerk der experimentell tätigen Forscher erregten, und die Pflanzentoxikologie ist relativ früh in wissenschaftliche Bearbeitung gekommen. So studierte 1824 SCHREIBER [1]) bereits eingehend die deletäre Wirkung der Blausäure auf Pflanzen, MARCET [2]) prüfte viele Metallgifte und Alkaloide hinsichtlich ihrer Toxizität auf Gewächse, MAC CULLOCH [3]) beobachtete die Abhaltung des Schimmels durch ätherische Öle, und viele Versuche verdanken wir GOEPPERT [4]), LEUCHS [5]), SCHÜBLER und ZELLER [6]): über giftige Gase arbeiteten TURNER und CHRISTISON [7]), sowie MACAIRE [8]); RUNGE [9]) studierte das Verhalten der Mimosa gegen Gase und chemische Einwirkungen; auch BRACONNOT [10]) und CHATIN [11]) waren auf diesem Gebiete tätig. In diesen Arbeiten spielten die Fragen, ob die auf Tiere bereits in kleinen Gaben wirksamen Stoffe auf Pflanzen ebenso toxisch seien, ob die für Tiere giftigen Stoffe überhaupt mit den auf Pflanzen toxischen Substanzen zusammenfallen, ob die von Pflanzen erzeugten Alkaloide für sie selbst toxisch seien, die Hauptrolle. Die von BRACONNOT gemachte Beobachtung, daß die Gifte in kleinen Mengen noch

---

1) SCHREIBER, Dissert. de acidi hydrocyanici vi perniciosa in plantas, Jena 1825. — 2) F. MARCET, Ann. chim. phys. (2), Tome XXIX, p. 200 (1825); Schweigg. Journ., Bd. XLV, p. 340 u. 385 (1825). — 3) MAC CULLOCH, Schweigg. Journ., Bd. XL, p. 382 (1824). — 4) H. R. GOEPPERT, Pogg. Ann., Bd. XIV, p. 243, 252 (1828); Bd. XV, p. 487 (1829). — 5) E. F. LEUCHS, ibid., Bd. XIV, p. 499 (1828); Bd. XV, p. 153 (1829); Bd. XX, p. 488 (1830). — 6) G. SCHÜBLER u. ZELLER, Schweigg. Journ., Bd. L, p. 54 (1827). — 7) E. TURNER u. R. CHRISTISON, Pogg. Ann., Bd. XIV, p. 259 (1828). — 8) MACAIRE, Schweigg. Journ., Bd. LXV, p. 437 (1832); Pogg. Ann., Bd. XIV, p. 506, 514 (1828); Ann. chim. phys. (2), Tome XXXIX, p. 85 (1828). — 9) F. RUNGE, Pogg. Ann., Bd. XXV, p. 334 (1832). — 10) H. BRACONNOT, Ann. chim. phys. (3), Tome XIII, p. 115 (1845); Tome XIV, p. 114 (1845); Tome XVIII, p. 157 (1846). — 11) A. CHATIN, ibid. (3), Tome XXIII, p. 105 (1848).

nicht schädlich wirken, sondern einen stimulierenden Effekt ausüben, hätte sehr wichtig werden können, wurde aber von keinem anderen Forscher weiter verfolgt.

Bis in die neuere Zeit standen sich die Begriffe „Gift“ und „Nährstoff“ gegenüber, ohne eine andere Vermittlung als die stufenweise verschiedene Intensität in der Wirkung der Giftstoffe. Folgenreich für die Begründung allgemeinerer und besserer Auffassung war die von einer Arbeit von H. SCHULTZ [1]) über Hefegifte (1888) ausgehende Feststellung, daß ganz universell auch die heftigsten Giftstoffe in genügender Verdünnung Steigerung verschiedener Lebensfunktionen: Alkoholgärung, Vermehrung, Wachstum hervorbringen, also Wirkungen entfalten, welche nach dem älteren Sprachgebrauche bereits als Reizwirkungen aufzufassen waren. Offenbar handelt es sich um Gegenreaktionen des Organismus, welche durch die Resorption des wirksamen Stoffes als selbstregulatorische Maßregel veranlaßt werden. Bei genügend starker Verdünnung der einwirkenden Substanz können die Einflüsse derselben unschädlich gemacht werden, nicht aber bei Erreichung einer gewissen Konzentration, die wir mit VANDEVELDE [2]) als kritischen Punkt der toxischen Lösung bezeichnen können. Die Plasmolyse bietet in den meisten Fällen ein geeignetes Mittel, um leicht und rasch diese kritische Konzentration bei pflanzlichen Zellen bestimmen zu können [3]). Ist schon durch die Erkenntnis, daß heftige Gifte in sehr kleinen Konzentrationen als wachstumsfördernde Momente wirken können, der Kontrast zwischen Gift und Nährstoff etwas abgeschwächt worden, so war die Alteration des Begriffes „Gift“ noch größer durch die weittragenden Entdeckungen, daß bei Bakterien sonst allgemein als Nährstoffe bekannte Substanzen heftig toxisch wirken können. WINOGRADSKY konstatierte, daß die Nitrifikationsmikroben schon durch Zucker in so kleinen Konzentrationen geschädigt werden, wie wir sie nur bei starken Antisepticis sonst schädigend finden (vgl. p. 123); auch für das Ammoniak wurde in anderen Fällen eine starke toxische Wirkung sichergestellt. Andererseits gedeihen Schwefelbakterien unter SH_2-Einwirkung, wie sie andere Organismen nicht vertragen würden. Es kann uns aber auch das Beispiel der Tötung von Anaëroben durch den normalen Sauerstoffgehalt der Luft zeigen, daß es nicht allein auf spezifische Wirkungen bestimmter Substanzen, sondern auch auf Wirkungen bestimmter Konzentrationen ankommt, wenn wir toxische Erscheinungen wahrnehmen, und sehr wohl kann eine Substanz in bestimmten Konzentrationen als Nährstoff wirken, während sie in anderen heftige toxische Wirkungen entfaltet.

Es wird demnach passender von „Giftwirkungen“ als von Giften schlechthin zu sprechen sein, nachdem dieselbe Substanz unter verschiedener Anwendungsweise sowohl toxische als nährende Wirkungen besitzen kann. Selbst bei Stoffen, welche sehr allgemein toxische Wirkungen auszuüben pflegen, muß man in der Bezeichnung als generelle Gifte vorsichtig sein, da die.Substanz nicht von jeder Zelle aufgenommen werden muß, und kein Stoff, sobald er die Plasmahaut nicht passieren kann, eine Wirkung auszuüben imstande ist. Auch physikalische Faktoren können die Giftwirkung namhaft beeinflussen, sie verstärken oder

1) H. SCHULTZ, Pflüg. Arch., Bd. XLII, Heft 11 (1888). — 2) A. J. VANDEVELDE, Bullet. Assoc. Belg. Chim., Tome XVII, p. 253 (1903). — 3) Vgl. hierzu auch die Versuche von E. VERSCHAFFELT: Bepaling der werking van vergiften op planten, Akad. Amsterdam 1904, p. 855.

paralysieren. So pflegt nach den Erfahrungen von KORENTSCHEWSKY[1]) Temperaturerhöhung die Giftwirkungen auf das Protoplasma von Protozoen zu beschleunigen. Ja, vielleicht sind Fälle aufzufinden, in welchen Kälte die Wirkung von bestimmten Giftstoffen sehr stark hemmt, möglicherweise praktisch aufhebt. Daß Sauerstoffentziehung und Chloroformnarkose viel schwächere Wirkungen bei Temperaturen nahe an Null entfalten, ist übrigens bereits bekannt [CHUDJAKOW[2]), CZAPEK[3])]. Ferner hat der Wassergehalt der Zellen außerordentlich großen Einfluß auf die Intensität der Giftwirkungen, wie besonders KURZWELLY[4]) in neuerer Zeit gezeigt hat. In exsikkatortrockenem Zustande lassen sich Samen, Pilzkonidien, Bakterien mit verschiedenen Giften, die sonst rasch töten, lange Zeit ohne Schaden behandeln. Dabei wird die Wirksamkeit dampfförmiger Agentien aber weniger herabgesetzt als die Wirkung flüssiger Giftstoffe. Daher schädigt auch absoluter Alkohol in sehr geringem Maße, weil er den Wassergehalt der Zellen außerordentlich herabsetzt. Hefezellen kann man sogar in absolutem Alkohol stundenlang kochen; in Wasser übertragen, nehmen sie völlig normale Form wieder an. Trockene Aspergilluskonidien kann man ohne Schaden ein Jahr in flüssigem Chloroform aufbewahren. Ja, Phycomycessporen halten ihre Keimfähigkeit in absolutem Alkohol länger als in lufttrockener Aufbewahrung. Dem Gesagten ist auch zu entnehmen, daß sich der von O. LOEW[5]) aufgestellte Begriff „verschieden resistentes Protoplasma" in vielen Fällen näher analysieren läßt, und daß viele Faktoren am Zustandekommen der Giftresistenz beteiligt sein müssen.

Der Chemiker kann natürlich von seinem Standpunkt aus die Giftwirkungen nach chemischen Prinzipien klassifizieren, und wir können so mit O. LOEW[6]) von katalytisch wirkenden, durch Salzbildung wirkenden, durch Substitution wirkenden Giften sprechen. Damit ist aber selbstverständlich nur der durch den direkten chemischen Eingriff bedingte Vorgangskomplex näher charakterisiert, welcher wohl gegebenenfalls an sich den Tod herbeiführen kann, aber nicht direkt töten muß; der Tod der Zelle kann ebensogut durch sekundäre Wirkungen erst eintreten. Da wir es fast immer mit einem komplizierten Spiele von Wechselwirkungen zu tun haben, wenn sich toxische Einflüsse in der Zelle entfalten, so erscheint es berechtigt, auch die Giftwirkungen in ihrer Gesamtheit als chemische Reizaktionen zu betrachten, bei denen der Effekt nicht nur von dem Stoff und seiner Quantität, sondern ebensosehr von der affizierten Zelle abhängt.

Die Toxikologie ist für das Gesamtgebiet der Biochemie äußerst fruchtbar und lehrreich, da sich im normalen Leben der Zelle zahllose Vorgänge abspielen, welche als chemische Reizprozesse viele Ähnlichkeiten mit den im Experiment künstlich erzielten Erscheinungen haben. Auch im normalen Leben der Zelle dürfte es oft nötig sein, durch passende Einrichtungen, selbstregulatorische Vorgänge, Giftwirkungen auszuschalten, und wenn toxische Phenole, Terpene in impermeable Vakuolenhäute eingeschlossen werden, damit sie das Protoplasma nicht schädigen, so setzt dies sehr komplizierte Tätigkeiten voraus. Unter

---

1) W. KORENTSCHEWSKY, Arch. exper. Pathol., Bd. XLIX, p. 7 (1903). — 2) CHUDJAKOW, Landw. Jahrb., Bd. XXIII, p. 333 (1894). — 3) F. CZAPEK, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXVII, p. 277 (1895). — 4) W. KURZWELLY, ibid., Bd. XXXVIII, p. 291 (1902). — 5) O. LOEW, Pflüg. Arch., Bd. XXXV, p. 509 (1885). — 6) O. LOEW, Natürl. System der Giftwirkungen (1887); Pflüg. Arch., Bd. XL, p. 438 (1887)

Umständen werden aber kleine Mengen toxisch wirkender Stoffe auch im normalen Leben als Stimulantia verwendet werden, welche gewisse Funktionen quantitativ beeinflussen können. Es erscheint bei Beachtung dieser Verhältnisse daher kaum empfehlenswert, mit REINITZER[1]) die toxisch wirkenden Stoffwechselprodukte als „Ermüdungsstoffe" zu bezeichnen, und ihnen nur die eine Rolle zuzuschreiben, die Lebenstätigkeit des Plasmas der sie erzeugenden Zellen zu hemmen und zu lähmen. Im Gegensatze zu dieser Auffassung muß die Zelle als ein bis zum äußersten selbstregulatorisch wirksamer Organismus gelten.

Näher auf das Thema der Giftwirkungen einzugehen, ist hier nicht beabsichtigt, zumal PFEFFER[2]) vor kurzer Zeit eine treffliche Darstellung der prinzipiellen Momente der Giftlehre gegeben hat.

In viel weniger engem Konnex mit den bisher ausgebildeten Methoden und Problemen der Biochemie stehen die übrigen chemischen Reizwirkungen, welche in neuerer Zeit aufgedeckt worden sind, die chemischen Richtungsreize und formativen Reize. Teilweise, wie bei den Gallenbildungen, welche auf katalytisch wirkende Stoffe zu beziehen sind, welche mit dem Ablegen des Gallinsekteneies in die pflanzlichen Gewebe eingeführt werden, kennen wir nicht einmal die den Reizerfolg auslösende Substanz. Eingehendere Darlegungen über die Prinzipien der Forschung auf dem Gebiete der chemischen Reizphysiologie zu geben, würde vom Zweck des Buches, die Anwendung chemischer Methoden zur Aufhellung physiologischer Probleme vorzuführen, viel zu weit ablenken und ist umsoweniger nötig, als kürzlich durch PFEFFER[3]) die leitenden Gedanken dieser Forschungsgebiete in so umfassender Art dargestellt worden sind, daß diese Ausführungen auf lange Zeit hinaus eine feste Basis abzugeben bestimmt sind. In der vorliegenden Übersicht empfiehlt es sich, bei dem derzeitigen Stande der Wissenschaft höchstens eine Scheidung in qualitative Reizerfolge, d. h. solche, welche in dem Auftreten neuer Qualitäten, Funktionen, Gestaltformationen gipfeln, und in quantitative Erfolge, d. h. Steigerungen und Lähmungen fortlaufender Funktionen, vorzunehmen. Diese Trennung ist rein äußerlich und bezweckt keine Sonderung tiefgreifend differenter physiologischer Vorgänge. Sie gestattet es aber, den Einfluß chemischer Faktoren auf die Tätigkeiten der lebenden Pflanze übersichtlich vorzuführen. Wir wenden uns zu der quantitativen Beeinflussung wichtiger Tätigkeiten und Funktionen durch chemische Einflüsse.

§ 2.
Chemische Reizerfolge bei der Alkoholgärung.

Untersuchungen über die Wirkungen verschiedener Substanzen, besonders verschiedener Antiseptika und Gifte auf die Alkoholhefen, liegen schon aus älterer Zeit vor, und bereits SCHWANN versuchte die Wirkung von Strychninsalzen auf gärende Hefe. Doch wurde bis auf die neuere Zeit, z. B. in der 1879 erschienenen umfassenden Arbeit von WERNEKE[4]) nur die letale Dosis der Antiseptika festgestellt, andererseits die Wirkung auf Alkoholgärung, Vermehrungsenergie der Hefe-

1) F. REINITZER, Ber. bot. Ges., Bd. XI, p. 531 (1893). — 2) W. PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., Bd. II, p. 332 (1901), und die daselbst zitierten Handbücher der Toxikologie. — 3) PFEFFER, l. c., p. 127. — 4) W. WERNEKE, Just bot. Jahresber., 1879, Bd. I, p. 537; Dissert. v. Dorpat.

zellen ungenügend gesondert. Nachdem HEINZELMANN[1]) eine stimulierende Wirkung kleiner Salizylsäurequantitäten auf die Gärkraft der Hefe, MARCACCI[2]) analoge Wirkungen durch sehr kleine Alkaloidgaben festgestellt hatte, konnte 1888 H. SCHULTZ[3]) feststellen, daß es eine sehr allgemeine Wirkung toxischer Substanzen ist, in sehr kleinen Dosen die Gärtätigkeit zu erhöhen. SCHULTZ ließ die mit den Zusätzen versehenen Proben bei 21° in geschlossenen Gefäßen keimen und maß den Druck der entwickelten CO_2. So erzeugte $HgCl_2$ in einer Konzentration von 1:500000 deutliche Erhöhung der Gärtätigkeit, welche nach 3 Stunden etwa auf die normale Höhe zurückkehrte. Jod übte die steigernde Wirkung in Konzentrationen 1:600000 aus, ebenso JK 1:100000, Brom 1:300000, arsenige Säure 1:40000, Chromsäure 1:3000 bis 20000, Natriumsalizylat 1:4000, Ameisensäure 1:10000. Eine Wirkung des Salzgehaltes des Wassers wurde mehrfach beobachtet [HAYDUCK, SAARE[4])], so daß nicht nur Giften eine stimulierende Wirkung auf die Gärung zuzuschreiben ist. Die Versuche von SCHULTZ waren noch mehrdeutig in bezug auf die Natur des Reizerfolges und entschieden nicht näher über den Anteil der Vermehrungsenergie und der Gärtätigkeit. Die Gärtätigkeit steigern ohne Zunahme der Zellvermehrung kann aber in erster Linie eine vermehrte Zymaseproduktion. Daß die chemischen Reizmittel die Zymaseproduktion steigern, wird durch die Erfahrungen von EFFRONT[5]) über die Wirkung der Fluoride auf Alkoholhefen wahrscheinlich gemacht. Denn es schwächen verdünnte Fluoridlösungen mit steigender Konzentration immer mehr die Vermehrungsintensität der Hefe. Ein Gehalt von 0,3 g NaFl in 100 ccm Würze hebt die Sprossung der Hefe ganz auf, ohne noch die Alkoholproduktion zu hemmen. Auch ist es beachtenswert, daß sehr viele der als Stimulantia erkannten Stoffe die katalytische Wirkung kolloidaler Platinlösungen hemmen, und wahrscheinlich in erster Linie als Enzymgifte oder Enzymparalysatoren wirken, und man hätte anzunehmen, daß die Hefezelle auf die Paralysierung ihrer Zymase mit einer Mehrproduktion von Enzym im selbstregulatorischen Wege antwortet. Analoge Erscheinungen bietet ja auch die von KATZ[6]) festgestellte Mehrproduktion von Diastase bei Aspergillus, welche eintritt, sobald man durch Tanninzusatz einen Teil des Enzyms dauernd in feste Bindung bringt. BIERNACKI[7]) bestätigte die stimulierende Wirkung kleiner Gaben von Hefegiften vollständig, und fand, daß die organischen Stoffe hierbei besonders prägnante Resultate geben.

Die kritischen Werte für die einzelnen auf Hefe wirksamen Reiz- und Giftstoffe wurden in neuerer Zeit in einer Anzahl experimenteller und zusammenfassender Arbeiten ermittelt, von denen hier nur die Arbeiten von WEHMER[8]), WILL[9]) und BOKORNY[10]) angeführt seien; bei WEHMER finden sich auch Hemmung der Gärwirkung und Hemmung

1) G. HEINZELMANN, Zeitschr. Spiritusindustrie 1882, p. 458. — 2) A. MARCACCI, Chem. Centr., 1887, p. 248. — 3) H. SCHULTZ, Pflüg. Arch., Bd. XLII, p. 517 (1888). — 4) SAARE, Wochenschr. für Brauerei, 1885, p. 367. — 5) J. EFFRONT, Bull. soc. chim. (3), Tome V, p. 705 (1891); ibid., p. 476; Compt. rend., Tome CXVII, p. 559. Vgl. auch ARTHUS u. A. HUBER, ibid., Tome CXV, p. 839. EFFRONT, Mon. scient. (4), Tome XIX, p. 19 (1905). — 6) J. KATZ, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXI, p. 613 (1898). — 7) E. BIERNACKI, Pflüg. Arch., Bd. XLIX, p. 112 (1891). — 8) C. WEHMER, Zeitschr. Spiritusindustr., Bd. XXIV, No. 14 (1902). — 9) H. WILL, Zeitschr. ges. Brauwesen, Bd. XVI, p. 150, 411 (1893). — 10) TH. BOKORNY, Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg., Bd. XXXVI, p. 1573 (1896).

der Sprossungsenergie sorgfältig auseinander gehalten; der Hemmungswert hängt natürlich auch von dem Verhältnis der ausgesäten Zellenzahl vom Volumen des Nährsubstrates ab, weswegen mit Kulturen von gleicher Zellenzahl gearbeitet werden muß, wenn man streng vergleichbare Resultate erhalten will.

REGNARD[1]) hat die Wirkung der einwertigen Alkohole auf die Hefegärung verglichen und das Gesetz von RABUTEAU von der Zunahme der Toxizität der Alkohole mit dem Molekulargewicht bestätigt gefunden. Der kritische Wert wurde unter den angewendeten Bedingungen gefunden für Methylalkohol bei 20 Proz., Äthylalkohol bei 15 Proz., Propylalkohol 10 Proz., Butylalkohol 2,5 Proz., Amylalkohol 1 Proz., Capronylalkohol 0,2 Proz., Caprinylalkohol 0,1 Proz. Von anorganischen Substanzen wurde unter anderem auch die Wirkung des Kupfersulfats von einigen Forschern genauer untersucht, zuletzt von KRÜGER[2]). Schon BIERNACKI konstatierte, daß $CuSO_4$ von Verdünnungen zu 1 : 600 000 an stimulierend wirkt, bis zu Konzentrationen von 1 : 4000. Höhere Konzentrationen verzögern und hemmen die Gärtätigkeit, wie auch PICHI und ROMMIER[3]) fanden. Die Wirkung freier Säuren, also des Wasserstoffions, ist ziemlich intensiv. KUHN[4]) sah schon durch 0,02-proz. Salzsäure die Alkoholgärung völlig unterdrückt. Verschiedene organische Säuren wurden von LAFAR[5]) und von MEISSNER[6]) geprüft. Der erstgenannte Forscher fand von 15 Heferassen in 0,8-proz. Essigsäure alle wirksam, in 0,9-proz. Essigsäure alle bis auf eine, in 1,0-proz. Säure aber nur drei noch gärtätig. Sehr wertvolle Belege dafür, daß die Säuren parallel ihrem Dissoziationsgrad die alkoholische Gärung beeinflussen, hat BIAL[7]) geliefert. Dieser Forscher konnte auch nachweisen, daß Zusatz eines Neutralsalzes mit demselben Säureanion (z. B. NaCl bei HCl-Darreichung) tatsächlich die physiologische Wirkung der Säure ebenso herabsetzt, wie nach der Dissoziationshypothese die Konzentration an freien H-Ionen herabgedrückt werden muß.

ROSENSTIEHL[8]) lieferte Angaben über die Wirkung von Tannin und Teerfarbstoffen auf die Aktivität von Hefe.

Auf die intramolekulare Atmung höherer Pflanzen beziehen sich die Versuche von MORKOWIN[9]), welche gezeigt haben, daß durch Chinin, Morphin oder Äther deutliche Reizwirkungen auf die CO_2-Produktion bei O_2-Ausschluß als Steigerung der abgegebenen CO_2-Menge hervortreten.

Die übrigen Gärungen haben hinsichtlich ihrer Beeinflussung durch Wirkungen chemischer Art weit weniger Beachtung gefunden. RICHET[10]) fand für die Milchsäuregärung, daß sie durch den Zusatz von 1 mg $HgCl_2$ oder $CuSO_4$ pro Liter Nährlösung verlangsamt wird. Aber auch die giftigsten Salze erzeugen in sehr kleinen Konzentrationen Beschleunigung der Gärung. Die stimulierend wirkenden Werte lagen bei $CuSO_4$ und $HgCl_2$ bei 0,5 mg, $AuCl_4$ und $PtCl_4$ 5,0 mg, $FeCl_2$ 500 mg, $MgCl_2$ 20,00 g pro Liter. Die stimulierende und verzögernde Wirkung bilden

1) REGNARD, Compt. rend. soc. biol., Tome XLI, p. 171. — 2) F. KRÜGER, Centr. Bakt. (II), Bd. I, p. 10 (1895). — 3) PICHI u. ROMMIER, Compt. rend., Tome CII, p. 536 (1890); ROMMIER, ibid., Tome CX, p. 536. — 4) F. KUHN, Zeitschr. klin. Med., Bd. XXI, Heft 5—6 (1892). — 5) LAFAR, Landw. Jahrb., 1895, p. 445. — 6) R. MEISSNER, Kochs Jahresber. Gärungsorg., 1897, p. 102. — 7) M. BIAL, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XL, p. 513 (1903). — 8) A. ROSENSTIEHL, Compt. rend., 12. Januar 1902. — 9) N. MORKOWIN, Ber. bot. Ges., Bd. XXI, p. 72 (1903). — 10) CH. RICHET, Compt. rend., Tome CXIV, p. 1494 (1892).

eine Indifferenzzone bei 2,5 mg $CuSO_4$ oder $HgCl_2$ pro Liter. Kadmium war viel giftiger als Zink (1 : 100), ebenso Kobalt und Nickel 100mal so wirksam wie Fe und Mn.

§ 3.

Chemische Reizerfolge auf die Sauerstoffatmung.

Auch auf die Sauerstoffatmung höherer Pflanzen sind zahlreiche stimulierende und retardierende chemische Reizeffekte bekannt geworden. Allerdings sind wir derzeit für keinen einzigen Fall im klaren, wo der Angriffspunkt des Reizes zu suchen ist. Bei dem heutigen Stande der Forschung darf man aber schon die Frage stellen, ob es sich um eine Wirkung auf enzymatische Sauerstoffüberträger (Oxydasen) oder um eine quantitative Änderung in der Produktion von Enzym, oxydabler Substanz oder um Wirkungen sekundärer Art handelt, und es wäre wohl möglich, im speziellen Falle Entscheidungen hierin zu treffen. Wie in manchen anderen Gebieten der Stoffwechselphysiologie, so ist auch hier die Toxikologie ein wertvolles Mittel, um die einzelnen Stadien des Prozesses gesondert experimentell beeinflussen zu können, und auf diesem Wege eine bessere Analyse des Vorganges zu gewinnen.

Daß Eisen- und Mangansalze auf die Atmung von Aspergillus niger einen stimulierenden Einfluß ausüben, hat KOSINSKI[1]) gezeigt. 0,0012 bis 0,0616 Proz. $FeCl_3$, $ZnSO_4$ in der gleichen Menge, ebenso 0,05 Proz. Manganchlorid steigern die Atmung um 33 Proz. Weniger intensiv wirken Alkaloide: 0,2 Proz. Cocain und 0,02 Proz. Strychninnitrat.

Einer der erstbekannt gewordenen Fälle chemischer Reizerfolge auf Sauerstoffatmung war die Beobachtung von A. MAYER[2]), daß schon 0,25 Proz. Blausäure die Atmung höherer Pflanzen völlig hemmt: nach Entfernung des Giftes stellt sich die Atmungstätigkeit in gewissem Maße wieder her. Hier liegt es nahe, eine Wirkung auf die bei der Atmung tätigen Oxydasen zu vermuten. Weitere Untersuchungen werden bei dieser Frage einzusetzen haben.

Für Chloroform hatte DETMER[3]) nur eine retardierende Wirkung auf die Sauerstoffatmung gefunden. Doch unterliegt es nach den Arbeiten von ELFVING[4]) und LAURÉN[5]) keinem Zweifel, daß Steigerung der Atmungstätigkeit durch Ätherisierung und Chloroformnarkose weit verbreitet zu beobachten ist. Bei Erhöhung der Ätherdosis tritt allerdings eine Verminderung der Atmungsintensität ein, was wahrscheinlich die Ursache davon war, daß BONNIER und MANGIN[6]) keine Änderung der Sauerstoffatmung in Narkose beobachtet hatten. JOHANNSEN[7]) fand in allen Fällen, wo nicht schädliche Dosen zur Verabreichung gekommen waren, als Nachwirkung der Ätherisierung von Keimpflanzen eine starke Vermehrung der Kohlensäureproduktion.

JODÉN[8]) konstatierte ferner, daß Laubblätter nach vorsichtiger Verabreichung von Quecksilberdampf eine gesteigerte Sauerstoffatmung auf-

1) J. KOSINSKY, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVII, p. 159 (1902). — 2) A. MAYER, Landw. Versuchstat., 1879, p. 335. — 3) W. DETMER, Landw. Jahrb., Bd. XI, p. 213 (1882). — 4) ELFVING, Oefv. af Finsk. Vet. Soc. Forhandl., Bd. XXVIII (1886). — 5) W. LAURÉN, Dissert. Helsingfors, 1891; Just bot. Jahresber., 1892, Bd. I, p. 92. — 6) BONNIER u. MANGIN, Ann. sc. nat. (7), Tome III, p. 16 (1886). — 7) W. JOHANNSEN, Just bot. Jahresber., 1897, Bd. I, p. 143. — 8) V. JODÉN, Journ. pharm. chim. (5), Tome XV, p. 309 (1887).

wiesen. JACOBI[1]) konnte die Kohlensäureproduktion von Elodea durch verschiedene chemische Reizmittel steigern. Wirksam waren 0,01 Proz. Chininsalz, Antipyrin, Schilddrüse, Jod. Erbsenkeimlinge zeigten außerdem eine Stimulierung der Atmung durch 0,67 Proz. Oxalsäure und 0,3 Proz. Kupfersulfat. In allen diesen Fällen wurde nur die CO_2-Produktion kontrolliert, und es bleibt einstweilen noch unbekannt, ob auch der Sauerstoffkonsum eine entsprechende Steigerung aufweist. Eine geringe Stimulierung der Sauerstoffatmung scheint nach den Versuchen von MORKOWIN[2]) auch durch viele Pflanzenalkaloide möglich zu sein.

Schon in älteren Beobachtungen von KELLNER[3]), welche allerdings ohne Rücksicht auf die Atmung der an den Samen angesiedelten Bakterien angestellt waren, ergab es sich, daß bei keimenden Erbsen, die mit Salpeterlösung befeuchtet waren, die CO_2-Produktion kräftiger war, als bei Keimung in reinem Wasser. Nach JACOBI übt nun in der Tat 0,5 Proz. KNO_3 einen stimulierenden Effekt auf die Atmung von Pisum aus. Auch Chlornatrium wirkt analog, weniger Kaliumchlorid. Vielleicht summieren sich beim Kalisalpeter die Förderung des Stoffwechsels durch N-Versorgung und die direkte Wirkung auf die Atmung; beim NaCl kommt wohl nur die letztere Wirkung in Betracht.

§ 4.
Chemische Reizerfolge auf die Kohlensäureassimilation.

Bisher ist es wohl durch verschiedene Agentien möglich gewesen, die Kohlensäureassimilation herabzusetzen und zu hemmen, jedoch erst in seltenen Fällen gelungen, diese Tätigkeit durch chemische Reize vorübergehend zu steigern. Wahrscheinlich werden aber auch noch solche Reizeffekte öfter gefunden werden.

Eine Herabsetzung der Kohlensäureassimilation im Chlorophyllapparat ist in außerordentlich differenter Weise möglich, und mitunter kommen Effekte durch chemische Reizwirkung in ganz indirekter Weise zustande, ohne oder neben direkter Beeinflussung des assimilatorischen Apparates im Chlorophyllkorn. So findet wohl Herabdrückung der Assimilationstätigkeit, wie JACOBIS Versuche gezeigt haben, durch Einwirkung von Neutralsalzen (0,5 Proz. KNO_3, NaCl, KCl) statt (Elodea); doch ist die Herabsetung der Kohlensäureassimilation durch Salzdarreichung bei Landpflanzen, wie sie SCHIMPER, STANGE, LESAGE[4]) konstatiert haben, keine einfache Erscheinung; hier wirkt der Verschluß der Spaltöffnungen nach STAHLS[5]) Untersuchungen sehr erheblich mit. TREBOUX[6]), welcher die Herabsetzung der Kohlensäureassimilation durch Neutralsalzlösungen bei Elodea gleichfalls konstatierte, führt auch diesen direkten Einfluß auf osmotische Wirkungen zurück.

JACOBI fand, daß ferner salzsaures Chinin, Antipyrin, Jod, Schilddrüse die Kohlensäureassimilation hemmen, ja selbst sistieren können. Nach EWART[7]) hemmt $CuSO_4$-Darreichung, DETMER[8]) fand eine energische

---

1) B. JACOBI, Flora 1899, p. 289. — 2) N. MORKOWIN, Rev. gén. bot., 1901, Tome VIII, Heft 3. — 3) O. KELLNER, Landw. Versuchstat., Bd. XVII, p. 423 (1874). — 4) A. F. W. SCHIMPER, Indomalayische Strandflora (1891), p. 26; STANGE, Bot. Ztg., 1892, p. 394; LESAGE, Compt. rend., Tome CXII, p. 672 (1891). — 5) E. STAHL, Bot. Ztg., 1894, p. 135. — 6) O. TRÉBOUX, Flora, Bd. XCII, p. 49 (1903). — 7) EWART, Journ. Linn. Soc., Vol. XXXI, p. 364 (1896). — 8) W. DETMER, Landw. Jahrb., Bd. XI, p. 228.

Hemmung der Chlorophylltätigkeit durch verdünnte Alkalilauge. Wie CLAUDE BERNARD[1]) zeigte, wird auch in der Chloroformnarkose die Kohlensäureassimilation gehemmt, was BONNIER und MANGIN[2]), später EWART und TRÉBOUX, bestätigten. SCHWARZ[3]), welcher andere Befunde erhielt, dürfte wohl durch irgend einen Umstand getäuscht worden sein. Zu den hemmenden Einflüssen gehört schließlich auch zu hohe Kohlensäurekonzentration sowie die Sauerstoffentziehung.

TRÉBOUX versuchte für verschiedene Metallgifte vergebens eine Stimulierung der Kohlensäureassimilation durch sehr geringe Konzentrationen der dargereichten Substanzen zu erzielen. Hingegen übten sehr verdünnte Säuren einen deutlich beschleunigenden Einfluß auf die Assimilation von Elodea aus, welcher bei den stärkeren Säuren etwa bei $^{1}/_{10000}$ Normallösung erreicht ist.

Im ganzen ist das Material, welches über chemische Reizwirkungen auf die Kohlensäureassimilation vorliegt, noch viel zu dürftig und wenig systematisch behandelt. Von einer sorgfältigen Bearbeitung dieses Gebietes dürften auch unsere Kenntnisse über den Assimilationsprozeß selbst noch erhebliche Bereicherungen erfahren.

§ 5.

Chemische Reizerfolge auf Protoplasmaströmung.

Eine größere Anzahl genauer Beobachtungen aus neuerer Zeit berechtigt uns zum Schlusse, daß die Protoplasmaströmung in Pflanzenzellen durch verschiedene chemische Reize in ihrer Intensität geändert werden kann, und daß es sowohl Beschleunigungen wie Lähmungen der Plasmaströmung durch chemische Reize gibt. An dem am häufigsten geprüften Objekte, den Blättern von Elodea, konnte schon A. MAYER[4]) feststellen, daß 0,2-proz. Blausäure die Plasmaströmung in den Blattzellen sistiert und daß die Strömung nach Auswaschen der Präparate in Wasser wiederkehrt. Viel untersucht ist in der Folge namentlich der Einfluß von Narkose (Chloroform, Äther) auf die Protoplasmaströmung, und es läßt sich hier sehr leicht sicherstellen, daß bei hinreichend starker Narkose Stillstand eintritt. Doch geht, wie DEMOOR[5]) für Tradescantia fand, eine vorübergehende Steigerung des Strömungsphänomens voraus. Auch wird die Verstärkung der Plasmaströmung durch schwache Chloroformwirkung durch die von J. KELLER[6]), HAUPTFLEISCH[7]) und JOSING[8]) gemachte Erfahrung bestätigt, daß Narkose zum Hervorrufen wahrnehmbarer Plasmaströmung ohne Wundreiz benutzt werden kann. Schwach narkotisierte Zellen sind viel empfindlicher gegen mannigfache Beeinflussungen der Plasmaströmung: so hat nach JOSING Verdunklung an normalen Objekten keinen Einfluß auf die Strömung, während die Lichtentziehung an narkotisierten Zellen die Plasmaströmung hemmt. Auch gegen Sauerstoffentziehung und gegen Kohlensäurewirkung sind narkotisierte Zellen empfindlicher, und sie

1) CLAUDE BERNARD, Leçons sur les phén. de la vie (1878), p. 278. — 2) BONNIER u. MANGIN, Ann. sc. nat. (7), Tome III (1886). W. KEGEL, Dissert., Göttingen 1905, stellte eine stimulierende Wirkung geringer Chloroform- und Ätherdosen auf die CO_2-Assimilation bei Elodea fest. — 3) FR. SCHWARZ, Untersuch. bot. Instit. Tübingen, Bd. I, p. 102 (1881). — 4) A. MAYER, Landw. Versuchstat., Bd. XXIII, p. 335 (1879). — 5) J. DEMOOR, Archiv. de Biolog., Tome XIII (1894). — 6) J. A. KELLER, Protoplasmaström. im Pflanzenreiche, 1890. — 7) HAUPTFLEISCH, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXIV, p. 191 (1892). — 8) E. JOSING, ibid., Bd. XXXVI, p. 197 (1901).

werden durch Temperatursprünge merklich weniger beeinflußt als normale Zellen. Eine Beschleunigung der Plasmaströmung kann nach JOSING aber auch durch verdünnten (1—6-proz.) Alkohol hervorgebracht werden. Dieselbe Beobachtung wurde bereits früher durch KLEMM [1]) gemacht, welcher auch vom Wasserstoffperoxyd eine analoge Wirkung beschrieb. Transitorische Beschleunigungen der Plasmaströmung in Narkose beobachteten schließlich auch FARMER und WALLER [2]). Sehr verdünnte Lösungen von Ammoniak oder Ammoniumkarbonat sah KLEMM auf Plasmaströmung kräftig hemmende Wirkungen ausüben. NH_3-Gas wirkt nach DEMOOR vorübergehend aber auch stimulierend. Bemerkenswert ist die Feststellung von JOSING, daß die Strömung des Plasmas der Elodeablattzellen durch dauernde Kohlensäureentziehung im Dunkeln zum Stillstand kommt. Durch Belichtung tritt die Bewegung in CO_2-freier Atmosphäre jedoch wieder ein. Die Sache wird noch merkwürdiger durch den Umstand, daß die hemmende Wirkung CO_2-freier Luft im Dunkeln nicht eintritt, wenn die Zellen in verdünnten Säuren liegen (Zitronensäure 1:20000, Phosphorsäure 1:10000). Mit der Kohlensäureassimilation hat dieses Phänomen offenbar nichts zu tun. Daß sehr kohlensäurereiche Atmosphäre die Protoplasmaströmung hemmt, wurde durch KÜHNE [3]) bereits 1864, später durch DEMOOR, LOPRIORE [4]) und SAMASSA [5]) gezeigt.

Zusammenstellende Darstellungen aller dieser Verhältnisse hat jüngst EWART [6]) geliefert, auf die ich hier bezüglich näherer Details verweisen will. Das nähere Studium der chemischen Reizerfolge bei Protoplasmaströmung dürfte noch wesentlich zur Aufhellung des Mechanismus dieser Lebenserscheinung beitragen.

§ 6.

Chemische Reizerfolge bei Kern- und Zellteilung.

Daß chemische Reizerfolge auf den Teilungsvorgang von Zellen möglich sind, geht aus einer Anzahl von Beobachtungen wohl unzweifelhaft hervor. Doch kann man aus den vorliegenden Tatsachen noch schwerlich abschätzen, wie groß die Tragweite der einzelnen Feststellungen ist. 1893 gelang es DEMOOR [7]) zu zeigen, daß unter dem Einflusse von Kohlensäureatmosphäre, Chloroform, Ammoniakgas in den Zellen der Staubfadenhaare von Tradescantia der Kern wohl die Teilung vollzieht, die Ausbildung der Querwand und die vollständige Trennung des Cytoplasmas in zwei Tochterzellen aber unterbleibt. Da es sich schwer bestimmen läßt, wie weit die einwirkenden chemischen Agentien in das Innere der Zelle vorgedrungen sind, ist dieser chemische Reizerfolg noch in seinem Wesen unklar, und es läßt sich nicht sagen, ob wir es hier mit einer getrennten Einwirkung des Agens auf Kern und Cytoplasma oder mit einer größeren Resistenz des Zellkerns zu tun haben.

1) P. KLEMM, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXVIII, p. 680 (1895). — 2) J. B. FARMER u. A. D. WALLER, Bot. Centr., Bd. LXXIV, p. 377 (1898). — 3) W. KÜHNE, Untersuch. über das Protoplasma (1864), p. 106. — 4) LOPRIORE, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXVIII, p. 575 (1895); Bot. Centr., Bd. LXXXIX, p. 118 (1902). — 5) P. SAMASSA, Verhandl. Naturhist.-Med. Ver. Heidelberg, Bd. VI. — 6) A. J. EWART, On the Physics and Physiol. of the Protoplasmic Streaming, 1903. — 7) J. DEMOOR, Contribut. à l'étude de la physiol. de la Cellule, Archiv. de Biolog., Tome XIII (1894).

Ein sicherer Fall von stimulierender Wirkung auf die Zellteilung liegt vor in der von R. SAND[1]) beobachteten außerordentlich lebhaften Teilung von Stylonychia unter dem Einflusse von arseniger Säure 1:10000000. In der 10fachen Konzentration der Giftlösung beginnt bereits die hemmende Wirkung zutage zu treten, welche in einer Lösung von 1:100000 bereits binnen mehreren Tagen in letale Effekte übergeht. LOEB[2]) sah, daß in konzentrierten Salzlösungen die Zahl der Kerne in Seeigeleiern stetig zunimmt, ohne daß Zellteilung erfolgt. Die Kernteilung bleibt immer mitotisch. Daß Ätherisierung aber selbst die mitotische Teilung des Kernes beeinflussen kann, so daß Amitosen bei der Zellteilung erscheinen, ist wenigstens für Spirogyra durch NATHANSOHN[3]) erwiesen worden. WASIELEWSKI[4]) gab an, daß es gelingt, in der Wurzelspitze von Vicia Faba durch Einwirkung von Chloralhydratlösung ebenfalls amitotische Teilungsfiguren, die er als „Diatmese" beschreibt, zu erhalten. Nach NEMEC[5]) handelt es sich aber doch um modifizierte mitotische Teilungen, welche häufig Amitosen vorzutäuschen imstande sind.

§ 7.
Chemische Wachstumsreize ohne Änderung der Gestalt. Anorganische Reizstoffe.

Schon 1869 hatte RAULIN[6]) beobachtet, daß geringe Mengen von Zinksulfat oder kieselsaurem Alkali das Wachstum von Aspergillus niger in bedeutendem Maße fördern. RAULINS Deutung, daß der Pilz dieser Substanzen bedürfe (deswegen wurden dieselben auch in die vielverwendete „RAULINsche Nährlösung" aufgenommen), war allerdings nicht zutreffend. Erst als die Beobachtungen von SCHULTZ, BIERNACKI, RICHET an Hefe und Bakterien gezeigt hatten, daß sehr viele toxische Substanzen analog das Wachstum in bedeutendem Maße steigern, war es möglich, die Sache generell aufzufassen, wie dies zuerst 1895 durch PFEFFER[7]) geschehen ist, welcher, durch reiches experimentelles Material gestützt, den allgemeinen Satz aussprach, daß verschiedene Tätigkeiten des Stoff- und Kraftwechsels durch kleine Mengen anorganischer und organischer Gifte in regulatorischer Weise beschleunigt werden. HUEPPE[8]) formulierte diese Erfahrung als ein biologisches Gesetz, wonach „jeder Körper, der in bestimmten Konzentrationen Protoplasma tötet, in geringerer Menge die Entwicklungsfähigkeit aufhebt, in noch geringeren Mengen umgekehrt als Reiz wirkt und die Lebenseigenschaften erhöht".

RICHARDS[9]) hat die Wachstumsbeschleunigung bei Aspergillus niger durch zahlreiche Versuche mit anorganischen und organischen Substanzen auf PFEFFERS Veranlassung festgestellt. Mit Kontrollkulturen verglichen,

---

1) R. SAND, Biolog. Centr., Bd. XXII, p. 216 (1902). — 2) J. LOEB, Arch. f. Entwicklungsmech., Bd. II, p. 298 (1895). — 3) A. NATHANSOHN, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXV, p. 48 (1900). — 4) W. v. WASIELEWSKI, ibid., Bd. XXXVIII, p. 377 (1902). Über chemische Reizerfolge auf die Kernteilung vgl. auch V. SABLINE, Rev. gén. bot., Tome XV, p. 481 (1903). — 5) B. NEMEC, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXIX, p. 645 (1903). — 6) RAULIN, Ann. sc. nat. (5), Tome XI, p. 91 (1869). — 7) W. PFEFFER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXVIII, p. 238 (1895); Pflanzenphysiol., 2. Aufl., Bd. I, p. 408 ff. (1897). — 8) F. HUEPPE, Naturwiss. Einführ. in die Bakteriol. (1896), p. 55. — 9) H. M. RICHARDS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXX, p. 665 (1897).

erhielt RICHARDS folgende Trockenerntegewichte nach Zufügung der wirksamen Stoffe:

ohne $ZnSO_4$	335 mg	ohne Natriumfluorid	250 mg
mit 0,016 Proz. $ZnSO_4$	770 „	mit 0,002 Proz. NaFl	565 „
mit 0,004 Proz. $FeSO_4$	275 „	ohne Lithiumchlorid	280 „
mit 0,130 „ „	810 „	mit 0,330 Proz. LiCl	720 „
ohne $CoSO_4$	245 „	ohne Natriumsilikat	350 „
mit 0,008 Proz. $CoSO_4$	405 „	mit 0,004 Proz. Na_2SiO_3	575 „
ohne Nickelsulfat	265 „		
mit 0,033 Proz. $NiSO_4$	680 „		

Weitere Illustration erfuhren diese Reizwirkungen durch die Versuche von ONO[1]), welche an Algen und Pilzen angestellt wurden; sie wurden u. a. auch für Sublimat und arsenige Säure bei Schimmelpilzen aufgefunden. Es ließ sich zeigen, daß die chemische Reizwirkung den „ökonomischen Koeffizienten", d. h. das Verhältnis der verbrauchten Zuckermenge zum erzielten Erntegewicht, um das 2—3fache erniedrigt. Dies bedeutet, daß der Pilz durch Vermittlung des Reizstoffes mit einem relativ kleinen Zuckerverbrauch eine größere Körpergewichtszunahme erzielt, also ökonomischer arbeitet.

Auch für Phanerogamen sind aber solche Reizwirkungen bereits bekannt. KANDA[2]) hat mit Recht betont, daß die Feststellung hier mannigfachen Schwierigkeiten durch die Komplikationen in der Darreichung durch die Wurzeln in Erde oder Nährlösung begegnet. Die ältesten Erfahrungen sammelte man bezüglich der auffallenden Wirkung der zur Bekämpfung pilzlicher Parasiten viel verwendeten Kupfersulfat-Kalkmischung (Bordeauxbrühe) auf Größe und Chlorophyllgehalt der Laubblätter. RUMM[3]) hat die auf Vitis bezüglichen Daten ausführlich zusammengestellt. FRANK und KRÜGER[4]) konstatieren denselben Reizerfolg bei der mit Bordeauxbrühe behandelten Kartoffelpflanze und sprachen sich dahin aus, daß nur das Kupfer hierbei beteiligt sei. Später teilte SANDSTEN[5]) mit, daß Stickoxyduldarreichung als Nachwirkung eine Wachstumsbeschleunigung hervorbringe. Wichtig ist ferner die stimulierende Wirkung von leichter Äther- und Chloroformnarkose auf das Wachstum von Phanerogamen. Nach SANDSTEN vermag Chloroform in einer Konzentration von 1:10000 das Wachstum von Mais zu beschleunigen; die doppelte Konzentration hemmt bereits. Ruhende Zwiebeln und wachsende Zweige werden durch die oben genannte Konzentration von Chloroform binnen 10—20 Tagen getötet. Die Resistenz ist also wohl spezifisch verschieden. Von Bedeutung ist die Äthernarkose und die als Nachwirkung derselben auftretende Abkürzung der Ruheperiode von Knospen und Wachstumsbeschleunigung für das Frühtreiben von Flieder in der Gärtnerei geworden, worüber wir JOHANNSEN[6]) wertvolle Untersuchungen verdanken. In der letzten Zeit sind zahlreiche Angaben über Reizwirkungen verschiedener, namentlich anorganischer Verbindungen auf das Wachstum höherer Pflanzen gemacht worden,

1) N. ONO, Journ. Coll. Scienc. Imp. Univ. Tokyo, Vol. XIII (I), p. 141 (1900); Centr. Bakt. (II), Bd. IX, p. 155 (1902). — 2) M. KANDA, Journ. Coll. Scienc. Tokyo, Vol. XIX (1904). — 3) C. RUMM, Ber. bot. Ges., Bd. XI, p. 79, 445 (1893). — 4) B. FRANK u. F. KRÜGER, ibid., Bd. XII, p. 8 (1894). Auch ADERHOLD, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 217 (1899). — 5) E. P. SANDSTEN, Minnesota Botan. Stud., Vol. I, p. 53 (1898). — 6) W. JOHANNSEN, Das Ätherverfahren beim Frühtreiben, Jena 1900.

über welche nähere Details weiter unten zu ersehen sind. So wirken Fluoride, Jodide, Uran-, Rubidium-, Mangansalze und viele andere Verbindungen als Stimulantia. Namentlich Loew[1]) und seine Schüler haben hierüber zahlreiche Beobachtungen veröffentlicht und auf die Möglichkeit landwirtschaftlich praktischer Anwendung hingewiesen.

Eine spezielle Erwähnung verdient die chemische Reizwirkung vieler Stoffe auf die Keimung von Sporen und Samen. Nach Coupin[2]) kommt den Kalisalzen eine hervorragende Wirkung auf die Keimung zu. Weizen zeigte noch eine deutliche Beschleunigung der Keimung durch 0,0000001 g K_2CO_3, 0,00000025 g Kaliumphosphat, 0,0000008 K_2SO_4, 0,000003 g KCl und 0,000004 KNO_3. Hier handelt es sich sicher um chemische Reizerfolge. In der ziemlich bedeutenden Litteratur über den Einfluß chemischer Agentien auf die Samenkeimung finden sich leider fast nur Versuche, welche mit großen Dosen von Substanzen angestellt sind, und es wird ausschließlich über Hemmungen oder Indifferenz berichtet. Die älteren Arbeiten finden sich zusammengestellt bei Nobbe[3]), von sonstigen Studien auf diesem Gebiete seien erwähnt jene von Heckel, Prillieux (S_2C), Bruttini, Sigmund und Vandevelde[4]). Die Resultate können sehr namhaft alteriert werden, durch die ungleich große Durchlässigkeit der Samenschalen, und man darf aus einer größeren Resistenz bestimmter Samenarten gegen Gifte, wie Dixon[5]) näher dargelegt hat, nicht ohne weiteres auf eine größere Widerstandsfähigkeit des Protoplasma schließen. Chemische Reizwirkungen sind vielleicht auch im Spiele bei dem von Hindorf[6]) beobachteten günstigen Einflusse von Magnesium- und Calciumchlorid auf Keimung und erste Entwicklung mancher Kulturpflanzen. Über den Einfluß von Mineralsalzen auf die Samenkeimung sind auch die Angaben von Jarius[7]) zu vergleichen. In das Kapitel der chemischen Reizerfolge auf die Samenkeimung zählt aber auch die von L. Koch[8]) entdeckte, und besonders von Heinricher[9]) näher studierte Wirkung der Wurzel der Wirtspflanze auf die Keimung von Lathraea und anderer Parasiten. Es wäre hier wohl vielleicht möglich, die lebende Wurzel durch Extrakte oder bestimmte Stoffe in ihrer chemischen Reizwirkung zu ersetzen, was empirisch festzustellen bleibt.

Für die Keimung von Pollenkörnern sind ebenfalls chemische Reizerfolge bekannt. Miani[10]) wies nach, daß die Keimung von Pollen in Wasser, in dem vorher Kupferstückchen gelegen waren, besser vor sich

---

1) O. Loew, Landw. Jahrb., Bd. XXXII, p. 437 (1903). — 2) H. Coupin, Compt. rend., Tome CXXXII, p. 1582 (1901). — 3) Nobbe, Samenkunde (1876), p. 269. — 4) E. Heckel, Compt. rend., Tome LXXXVII, p. 613 (1878), Tome XCI, p. 129 (1880); Journ. Bot., 1889, p. 288 ff.; Prillieux, Bull. soc. bot. Fr., Tome XXV (1878); Bruttini, Chem. Centr., 1895, Bd. I, p. 62; W. Sigmund, Landw. Versuchstat., Bd. XLVII, p. 1 (1896); J. Vandevelde, Bot. Centr., Bd. LXIX, p. 337 (1897). Stimulierende Wirkung sehr verd. Chlorwassers: R. Spatschil, Österr. bot. Zeitschr., 1904, No. 9. — 5) H. Dixon, Nature 1901, Vol. LXIV, p. 256. — 6) Hindorf, Just bot. Jahresber., 1887, Bd. I, p. 139. — 7) M. Jarius, Landw. Versuchstat., Bd. XXXII, p. 149 (1885). — 8) L. Koch, Entwicklungsgeschichte d. Orobanch., 1887; Ber. bot. Ges., Bd. I, p. 188 (1883). — 9) E. Heinricher: f. Lathraea Ber. bot. Ges., Bd. XII; Gen.-Vers.-Heft, p. (117) (1894), Bd. XVI, p. 1 (1898); Tozzia, ibid., Bd. XVII, p. 244 (1899); Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVI, Heft 4 (1901). Bei Euphrasia u. Verwandten: [ibid., Bd. XXXI, Heft 1 (1897); Bd. XXXII, Heft 3 (1898); Bd. XXXVI; l. c., Bd. XXXVII, Heft 2 (1902)] erfolgt wohl Keimung ohne Wirt, aber keine Haustorienentwicklung, wodurch die Entwicklung später gehemmt werden kann. Über Euphrasia auch Wettstein, Monographie d. Gatt. Euphrasia, 1896, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXI, Heft 2. — 10) D. Miani, Ber. bot. Ges., Bd. XIX, p. 461 (1901).

geht, als in ungekupfertem Wasser oder in Nährlösung. Daß die Stoffe der Narben chemische Reizerfolge auf die Pollenkeimung ausüben, ist schon längere Zeit bekannt [MOLISCH, LIDFORSS[1])], und zwar ist dies nicht allein der von den Narben produzierte Zucker, da viele Pollenkörner in Zuckerlösung überhaupt nicht auskeimen. Für die Ericaceenpollen hat MOLISCH die Apfelsäure als Reizstoff erkannt, in den meisten anderen Fällen ließen sich aber die wirksamen Stoffe noch nicht sicher identifizieren.

Von Pilzsporen, über deren Keimung DUGGAR[2]) genauere Untersuchungen gepflogen hat, keimen manche (Botrytis vulgaris) in destilliertem Wasser ganz gut, nicht aber die Konidien von Penicillium, Aspergillus, Phycomyces. Man kann letztere aber nach DUGGAR leicht in destilliertem Wasser zur Keimung bringen, welches vorher über Paraffin gestanden war; dies ist unstreitig eine chemische Reizwirkung. Auch Glyzerin, Zucker, ferner Äther und Kampfer sind als Stimulantia für die Pilzsporenkeimung anzuführen. Die Keimung der Sporen des Schleimpilzes Dictyostelium mucoroides wird nach POTTS[3]) durch sehr kleine Mengen organischer Stoffe, wie sie schon im Leitungswasser vorkommen, sehr gefördert. Für Moossporen sind ebenfalls chemische Keimungsreize bekannt[4]). Von neueren Angaben sind hier besonders die Beobachtungen von BENECKE[5]) von Interesse, welche für die Keimung der Lunulariabrutkörper zeigten, daß sie auf ganz reinem Wasser ausbleibt, während schon die geringen aus dem Glase stammenden Spuren von Mineralstoffen einen sehr wirksamen Reiz für die Keimung bilden. Hier muß Licht mitwirken, während bei Darreichung der gleichfalls als Keimungsreiz wirkenden Zuckerlösung die Keimung auch im Dunklen eintreten kann. Die zum Absterben verschiedener Pilzsporen nötigen Giftkonzentrationen hat LODE[6]) für viele toxische Substanzen bestimmt; auch STEVENS[7]) hat wertvolle Angaben hierzu geliefert.

Daß bereits überaus große Verdünnungen verschiedener Stoffe stimulierende und deletäre Wirkungen ausüben können, ist durch viele Untersuchungen bekannt. Schon RAULIN stellte für seinen Aspergillus fest, daß $AgNO_3$ $^1/_{1\,600\,000}$, $HgCl_2$ $^1/_{520000}$ wirksam sind. Sehr instruktiv sind die Angaben von COUPIN[8]) über die Dosen, welche das Wachstum von Triticumkeimwurzeln bereits hemmen. Dies sind $CuSO_4$ $^1/_{700\ \text{Millionen}}$; $HgCl_2$ $^1/_{30\ \text{Millionen}}$, $CdCl_2$ $^1/_{10\ \text{Millionen}}$, Ag_2SO_4 $^1/_{2\ \text{Millionen}}$; $AgNO_3$ $^1/_1$ Million; $ZnSO_4$ $^1/_{40000}$; $KMnO_4$ $^1/_{15000}$; CaCl $^1/_{260}$. Sehr deutlich sind die außerordentlich stark verdünnten Lösungen von Metallstücken, die einige Zeit hindurch in Wasser gelegen waren, wirksam. NÄGELI[9]) hat eine Reihe solcher Wirkungen als „oligodynamische Erscheinungen" beschrieben. DÉHÉRAIN und DEMOUSSY[10]) beobachteten, daß Keimwurzeln in destilliertem Wasser, welches in Metallapparaten hergestellt war, nicht weiter wuchsen; die Wurzeln entwickelten sich aber kräftig weiter, als das Wasser in einem Glasapparate umdestilliert worden war.

1) MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CII (I), p. 428 (1893); LIDFORSS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXIII, p. 240 (1899). — 2) B. M. DUGGAR, Bot. Gaz., Vol. XXXI, p. 38 (1901); CLARK, Journ. phys. chem., Vol. V, p. 263 (1899). — 3) G. POTTS, Flora 1902, Ergänz.-Bd. p. 288. — 4) Vgl. PFEFFER, Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., Bd. II, p. 130 (1901). — 5) W. BENECKE, Bot. Ztg., 1904, Abt. I, p. 22. — 6) A. LODE, Arch. Hyg., Bd. XLII, p. 107 (1902). — 7) H. L. STEVENS, Bot. Gaz., Vol. XXVI, p. 377 (1898). — 8) H. COUPIN, Compt. rend., Tome CXXXII, p. 645 (1901). — 9) NÄGELI, Oligodynamische Ersch., 1893. Vgl. auch O. LOEW, Landw. Jahrb., Bd. XX, p. 235 (1891). — 10) DÉHÉRAIN u. DEMOUSSY, Compt. rend., Tome CXXXII, p. 532 (1901).

Kontrollversuche lehrten, daß Silber, Blei, Zinn dem Wasser keine schädlichen Wirkungen erteilten, wohl aber Kupfer. Nach DÉHÉRAIN und DEMOUSSY reichen 1—2 Zehnmilliontel Cu-Gehalt bereits hin, um Wachstumshemmung zu erzeugen, und wahrscheinlich ist Kupfergehalt das schädliche Moment des in Metallapparaten destillierten Wassers. Es erinnern diese Erscheinungen lebhaft an die von TITOFF neuerdings aufgedeckten Ursachen der negativen Katalyse (vgl. Bd. I, p. 57). Übrigens können Wasserpflanzen nach DEVAUX[1]) auch durch den aus Bleiröhren stammenden Bleigehalt des Wassers geschädigt werden. Der letztgenannte Forscher hat gezeigt, daß beim Zustandekommen der Wirkung so außerordentlich verdünnter Metalllösungen die Speicherung des Metalles in den Zellhäuten und im Protoplasma eine Rolle spielt. Kupfer läßt sich unter Zuhilfenahme von Pflanzenzellen noch in Lösungen durch successive Absorption nachweisen, welche im Hektoliter weniger als 1 mg enthalten. Mit Ferrocyankalium entsteht eine deutliche Braunfärbung der Zellwände, wenn man das kupferhaltige Wasser einige Stunden lang an den Objekten vorbeifließen ließ. Wie empfindlich Pflanzen gegen Spuren von Quecksilberdampf sind, ist jedem Experimentator bekannt, welcher mit luftverdünnten Räumen in Verbindung mit Hg-Schlüssen oder Hg-Manometer gearbeitet hat, und wurde neuerlich auch durch die Studien von DAFERT[2]) illustriert. Am wirksamsten hindert die Hg-Verdampfung eine dünne Schicht von Glyzerin. Überhaupt sind viele dampf- und gasförmige Agentien außerordentlich wirksam. Ammoniakdampf von $^1/_{24-32000}$ NH_3-Gehalt hemmt bereits die Keimung von Faba; für Phaseolus und Zea liegt die Grenze bei $^1/_{20000}$, Liliaceenzwiebeln sind aber selbst gegen $^1/_{5000}$ NH_3-Gehalt der Luft noch resistent (SANDSTEN). Schwefelkohlenstoff hemmt schon in Spuren. Alkoholdampf entfaltet unter $^1/_{10000}$ keine Wirkung. Zahlreiche Angaben über Verdünnungsgrenzen verschiedener Giftstoffe für Algenzellen und Bakterien lieferte in neuerer Zeit noch BOKORNY[3]), für Mucor WENCKIEWICZ[4]), für Diatomeen MIQUEL[5]), für Bakterien u. a. RICHET und CHASSEVANT[6]). Von Stoffen, die in hoher Verdünnung noch wirksam sind, seien auch verschiedene Teerfarbstoffe namhaft gemacht, worüber nähere Angaben bei PFEFFER[7]) zu finden sind. Wirkungswert und Resistenz gegen Gifte müssen natürlich von dem Grade abhängen, in welchem die unterschiedlichen Substanzen durch die Plasmahaut passieren und in die Zelle eindringen können. In der Tat stimmen die Erfahrungen an Giften mit der allgemein bevorzugten Aufnahme fettlöslicher Substanzen in die Plasmahaut wohl überein, wie schon OVERTON[8]) bemerkt hat. Gerade die giftigsten Substanzen, wie Silbernitrat, welches in einer Konzentration von $^1/_{80000}$ die meisten Bakterien tötet, und Quecksilberchlorid, welches noch in der zehnfachen Verdünnung hemmende Wirkungen zu äußern pflegt, sind von den Metallsalzen am

---

1) H. DEVAUX, Compt. rend., Tome CXXXII, p. 717 (1901). — 2) F. W. DAFERT, Chem. Centr., 1901, Bd. I, p. 331. — 3) TH. BOKORNY, Zeitschr. angew. Chem., 1897, p. 336, 364; Biolog. Centr., Bd. XVII, p. 417 (1897). — 4) B. WENCKIEWICZ, Just bot. Jahresber., 1882, Bd. I, p. 205. — 5) P. MIQUEL, Ann. de Micrograph., 1892, p. 273. — 6) CH. RICHET. Compt. rend., Tome XCVII. p. 1004 (1884); Tome CXIV, p. 1494 (1892); RICHET u. A. CHASSEVANT, ibid., Tome CXVII, p. 673 (1893). Auch LIMBECK, Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 411 (Harnstoffgärer); FLÜGGE, Handbuch d. Mikroorg., Bd. I, p. 451. — 7) W. PFEFFER, Untersuch. bot. Inst. Tübingen, Bd. II, p. 179 (1886). Auch BOKORNY, l. c. — 8) OVERTON, Vierteljahrschr. naturf. Ges. Zürich, Bd. XLIV, p. 88 (1899); Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XXII, p. 189 (1897).

besten in Äther, Alkohol, Fetten löslich. In gleicher Weise erklärt sich die Wirkung von Jod, Osmiumsäure, Ammoniak, von Kohlenstoffverbindungen, wie Alkoholen, Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff, den Alkaloiden und vielen anderen Stoffen. Beim Kupfer, welches in so außerordentlich kleinen Mengen chemische Reizerfolge bedingt, kann aber Lipoidlöslichkeit kaum in Frage kommen; hier kann jedoch die starke Neigung, komplexe organische Verbindungen zu bilden, eine bedeutsame Rolle spielen. Jedenfalls kommen für die Aufnahme von Substanzen in die Zelle verschiedene Ursachen und nicht allein die Lipoidlöslichkeit in Betracht.

Als entscheidenden Faktor für den Grad der Aufnahme haben wir von vornherein das Verhältnis anzusehen zwischen der Löslichkeit der aufzunehmenden Substanz in dem umgebenden Medium und in der Körpersubstanz der aufnehmenden Organismen, d. h. den Verteilungskoeffizienten, da wir die aufnehmende Wirkung der Plasmahäute als Lösungswirkung anzusehen haben (Bd. I, p. 39). Dies wurde zuerst von SCHEURLEN[1]) erkannt an der Hand der Tatsache, daß Karbollösungen in Konzentrationen, welche für Milzbrandbakterien unschädlich waren, nach genügendem Zusatze von Kochsalz kräftig toxische Wirkungen entfalten. SPIRO und BRUNS[2]) aber haben in treffender Weise die theoretischen Grundlagen dieser Erscheinung dargelegt. Der wichtige Punkt hierbei ist, daß Phenol durch Kochsalz ausgesalzen wird, und die relative Löslichkeit der Karbolsäure in den salzärmeren Bakterien um so mehr zunimmt, je mehr Kochsalz im äußeren Medium vorhanden ist. Wenden wir Brenzkatechin als Antiseptikum an, so haben wir darin eine Substanz vor uns, welche durch Kochsalz nicht gefällt wird, wohl aber durch saures Natriumsulfat. In der Tat wird die antiseptische Wirkung von Natriumbisulfat (auch von Ammoniumsulfat) bei Brenzkatechin verstärkt, nicht aber durch Kochsalz. Die einzelnen Salze wirken, wie SPIRO und BRUNS fanden, nicht gleich verstärkend auf den toxischen Effekt des Phenols. Es ließ sich allgemein zeigen, daß die Reihenfolge der Phenol aussalzenden Wirkung mit der Reihe der verstärkenden Effekte übereinstimmt. Na-Salze wirken besser als K-Salze, und von den Natriumsalzen wirkt am besten das Chlorid, dann das Bromid, Jodid, Nitrat und Acetat. Hierbei spielt weder der Dissoziationsgrad, noch der Löslichkeitsgrad eine Rolle, sondern nur die Wirkung auf die Phenolfällung. Bei dieser merkwürdigen, noch nicht erklärten Differenz in der Wirksamkeit der Ionen hat man auch an anderweitige Löslichkeitsänderungen durch Neutralsalze sich zu erinnern, wie sie von SETSCHENOW[3]) für Kohlensäure, von GORDON, ROTH[4]) für Stickoxydul, von STEINER[5]) für Wasserstoff, von MAC INTOSH[6]) für Alkohol, von EULER[7]) für Äthylacetat und von ROTHMUND[8]) für Phenylthiokarbamid beobachtet worden sind. Überall wirkt von den Anionen SO_4 am stärksten, dann Cl, NO_3, Br, J in absteigender Folge. Von

1) SCHEURLEN, Arch. exp. Pathol., Bd. XXXVII, p. 84 (1896); J. W. BECKMANN, Centr. Bakt. (I), Bd. XX, p. 577 (1897); SCHEURLEN u. SPIRO, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 505; RÖMER, Münch. med. Wochenschr., 1898, No. 10. — 2) K. SPIRO, u. H. BRUNS, Arch. exper. Pathol., Bd. XLI, p. 355 (1898). — 3) SETSCHENOW, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. IV, p. 117 (1889). — 4) GORDON, ibid., Bd. XVIII, p. 1 (1895); ROTH, ibid., Bd. XXIV, p. 114 (1897). — 5) STEINER, Wiedem. Ann., Bd. LII, p. 275 (1894). — 6) MAC INTOSH, Journ. physic. chemistr., Vol. I, p. 474 (1897). — 7) EULER, Zeitschr. physik. Chem., Bd. XXXI, p. 360 (1899). — 8) ROTHMUND, ibid., Bd. XXXIII, p. 401 (1900).

den Kationen wirkt Na am besten, schwächer K und NH_4. HÖBER[1]) hat in Darlegung dieser Verhältnisse auch die Verschiedenheiten hervorgehoben, welche Neutralsalze in Reaktion beschleunigenden Einflüssen zeigen.

Daß manche Pflanzen gegen bestimmte toxische Einflüsse sehr resistent sind, ist eine bekannte Sache. Schon den älteren Beobachtern war es aufgefallen, daß Tiere gegen Vergiftung mit Pflanzenalkaloiden viel empfindlicher sind als Gewächse, und SCHWANN gründete seine Anschauung, daß die Hefe eine Pflanze sei, auf die Feststellung, daß für sie Strychninsalze lange nicht so schädlich sind, wie für Tiere. Das gleiche gilt vom Arsen. Aber auch gegen Metallgifte können Pflanzen sehr widerstandsfähig sein. RAULIN sah bereits, daß Aspergillus niger gegen Zinkvitriol sehr widerstandsfähig ist. In jüngster Zeit hat PULST[2]) das Thema der Giftresistenz für einige Pilze in einer trefflichen Studie in interessanter Weise behandelt. Die Giftresistenz ist spezifisch sehr different. Während Mucor in einer $ZnSO_4$-Lösung von 1 Mol: 2000 Liter nicht mehr fruktifiziert und auch Botrytis darin deutlich gehemmt wird, wächst darin Aspergillus niger noch völlig normal. Noch auffallender ist die Verschiedenheit der Resistenz gegen Kupfer. Hier hat auch die Art der Verbindung Einfluß. Kupfermetall tötet Spirogyren nach den Erfahrungen NÄGELIS in einer Verdünnung von 1 : 1000 Millionen. $CuSO_4$ fand PULST hemmend auf Aspergillus in einer Konzentration von 1 Mol auf 1000 Liter. Noch weniger giftig war das Kaliumkupfertartrat, welches selbst in einer Menge von 1 Mol auf 10 Liter noch nicht hemmte. Daß Penicillium ganz besondere Resistenz gegen Kupferwirkung zeigt, haben sehr zahlreiche Beobachter älterer und neuerer Zeit erfahren[3]); TRABUT[4]) und CLARK[5]) geben 9 Proz. $CuSO_4$ als Grenze von Wachstum und Fruktifikation dieses Pilzes an. PULST fand noch höhere Grenzwerte, und auch in den gesättigtesten Lösungen von weinsaurem Kupferoxydnatrium war noch Wachstum bemerklich. Gegen Cu sind aber nach PAUL und KRÖNIG[6]) Anthraxsporen ebenfalls recht unempfindlich. Das Penicillium ist übrigens auch gegen Zinksulfat recht resistent, weniger gegen Nickel, Kadmium, Kobalt, am wenigsten gegen Sublimat und HgCN und Thalliumsulfat. Man kann a priori die Vermutung äußern, daß Fälle von hervorragender Resistenz gegen sonst allgemein heftig wirksame Gifte, darauf zurückzuführen sind, daß die Substanzen nicht durch die Plasmahaut in diesen Fällen passieren. Nach PULST liegt nun in der Tat ein solcher Fall in der Resistenz des Penicillium gegen Kupfer vor, indem die Kupferverbindungen hier in Folge der Impermeabilität der Plasmahaut gar nicht in das Innere der Zellen gelangen.

Die letale Wirkung muß aber in diesen Fällen immer dann erreicht sein, wenn die Plasmahaut geschädigt worden ist.

Für sehr verschiedene Substanzen ist festgestellt worden, daß die Organismen in dauernder Berührung mit denselben an Resistenz gegen dieselben zunehmen, sich an dieselben gewöhnen, und schließlich viel

1) HÖBER, Physikal. Chem. d. Zelle (1902), p. 145. — 2) C. PULST, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVII, p. 205 (1902). — 3) Vgl. JÄGER, Flora 1843, p. 486; CHATIN, ibid., 1845, p. 214; PREUSS, Bot. Ztg, 1848, p. 409; J. DE SEYNES, Bull. soc. bot., 1895, p. 451; PFEFFER, Pflanzenphysiol., 2. Aufl., Bd. II, p. 334 (1901); PULST, l. c. — 4) TRABUT, Bull. soc. bot., Tome XLII, p. 33 (1895). Auch MAILLARD, Bull. soc. chim., Tome XXI, p. 26 (1899). — 5) J. F. CLARK, Bot. Gazz., Vol. XXVIII, p. 393 (1899); Journ. Physic. Chem., Vol. III, p. 263 (1899). — 6) B. KRÖNIG u. TH. PAUL, Zeitschr. Hyg., Bd. XXV, p. 63 (1897).

höhere Dosen dieser Stoffe schadlos ertragen, als die totale Gabe für nicht adaptierte Individuen beträgt. Diese Vorkommnisse, welche an die Beispiele der Wirkung von Arsenik, Morphin, Alkohol auf den Menschen erinnern, sind ungemein verbreitet. Praktische Anwendung hat das von EFFRONT ausgebildete Verfahren, Hefe an Fluoride zu gewöhnen, gehabt[1]. So wie in allen anderen Fällen erreicht man den gewünschten Effekt durch Überimpfen in sukzessive stärkere Lösungen. Bakterien ließen sich an Borsäure, ja selbst an Sublimat gewöhnen [TRAMBUSTI, KOSSIAKOFF, DIEUDONNÉ[2]]. PULST konnte für Penicillium die Gewöhnung an eine ganze Reihe von Metallgiften feststellen, besonders leicht ist es, diesen Pilz an Kupfer-, Zink- und Nickelsalze zu gewöhnen. Während der Pilz sonst in Nickelsulfat von einer Konzentration von 1 Mol in 20 Litern seine Entwicklung sistiert, verträgt er bei langsamer Steigerung der Dosis schließlich 1 Mol in 1 Liter. Es handelt sich hier um vererbbare Wirkungen der Gifte. Schon nach einer Generation ist die Widerstandsfähigkeit gegen Kupfer beträchtlich größer, während bei Nickel so große Sprünge nicht erfolgen, und eine größere Reihe von Generationen durchlaufen werden müssen, ehe das Maximum der Giftdosis ohne Schaden ertragen wird. Überimpft man das an Kupfer gewöhnte Penicillium auf kupferfreie Lösungen, so geht die erworbene Eigenschaft in annähernd gleichem Schritte, wie sie sich entwickelte, wieder verloren. Penicillium scheint nach den Erfahrungen von MEISSNER[3] auch gegen organische Giftstoffe (z. B. Alkohol) sehr akkommodationsfähig zu sein.

Die chemischen Wachstumsreize können sowohl von den nicht dissoziierten Salzmolekeln wie von den Ionen ausgeübt werden. Die Wirkungen der ersteren werden naturgemäß in den konzentrierteren Lösungen in den Vordergrund zu treten pflegen, während die Ionenwirkungen sich um so reiner zeigen müssen, je verdünnter, d. h. je vollständiger dissoziiert die verwendete Lösung ist. Da die meisten Neutralsalze der Alkali- und Erdalkalimetalle in sehr verdünnten Lösungen keine Wirkungen auf die Zelle zu zeigen pflegen, während sie in konzentrierten Lösungen in völlig gleicher Art die bekannten osmotischen Veränderungen und Reizwirkungen in der Zelle hervorrufen, hat man sich daran gewöhnt, ihren Ionen keine Wirkungen zuzuteilen, sondern nur von Salzwirkungen im allgemeinen zu sprechen. Doch zeigen die Reizwirkungen durch sehr verdünnte Lithium-, Rubidium- oder Caesiumsalzlösungen, daß es nicht an Ausnahmen fehlt. Ja, selbst die K- und Na-Ionen sind durchaus nicht immer indifferent, wie aus vielen wichtigen Feststellungen der neuesten Zeit hervorgeht. Nicht einmal die unzersetzten Salzmoleküle von Natron- und Kalisalzen müssen ausschließlich osmotische Reizeffekte verursachen. So zeigte TRUE[4], daß Spirogyren in Rohrzuckerlösung ihr Wachstum einstellen, sobald die Konzentration von $^3/_4$ Mol erreicht ist. Hingegen wird in Kochsalz das Wachstum schon bei 0,1 Mol, bei Kalisalpeter bei 0,06 Mol eingestellt, woraus man wohl folgern darf, daß der osmotische Druck nicht den einzigen chemischen

1) Vgl. hierzu auch E. SOREL, Compt. rend., Tome CXVIII, p. 253 (1894). — 2) A. TRAMBUSTI, Centr. Bakt., Bd. XIII, p. 673 (1893); M. G. KOSSIAKOFF, Ann. Inst. Pasteur, Tome I, p. 465 (1887); DIEUDONNÉ, Biol. Centr., Bd. XV, p. 109 (1895). Ferner L. MAILLARD, Bull. soc. chim. (3), Tome XXI, p. 26 (1899). — 3) E. MEISSNER, Dissert. Leipzig, 1903. Über Immunität höherer Pflanzen gegen ihre Gifte: G. J. STRACKE, Dissert. Amsterdam, 1904; Archiv. Néerland., Sér. II, Tome X, p. 8 (1905). — 4) R. H. TRUE, Bot. Gazz., Vol. XXVI, p. 407 (1898).

Reiz in diesen Fällen bildet. Ob die Salzmoleküle oder die Ionen hiebei eine Rolle spielen, läßt sich aus diesem Versuche nicht entnehmen.

Die osmotischen Reize auf das Wachstum können sowohl in der Wirkung einer Salzlösung von bestimmtem Wirkungswert auf die Zelle bestehen, als auch in Wirkungen, welche durch plötzlichen Wechsel des äußeren Druckes ausgelöst werden. Solche osmotische Druckschwankungen können unter Umständen lebhafte und zum Tode der Pflanzen führende Reizerfolge herbeiführen, wie insbesondere für die in Seewasser von wechselndem Salzgehalte lebenden Meeresalgen durch OLTMANNS und DREVS[1]) gezeigt worden ist. Daß allgemein mit einem Sprunge von einer höheren Konzentration zu einer niederen ein vorübergehender osmotischer Reizerfolg in Form einer Wachstumshemmung eintritt, geht besonders aus den Untersuchungen von TRUE[2]) hervor. Wenn eine Pflanze aus einem Medium von niederer Konzentration in eine höher konzentrierte Flüssigkeit versetzt wird, so erfolgt sehr gewöhnlich eine Anpassung an die neuen Verhältnisse, und der Reizerfolg auf das Wachstum besteht (häufig neben formativen Wirkungen) als verminderte Wachstumsgeschwindigkeit fort. Von solchen Anpassungen ist eine sehr große Zahl beschrieben. FREITAG[3]) zeigte, daß Anthraxbazillen in konzentrierter NaCl-Lösung erst nach 2 Stunden sterben; die Grenze für Sporenkeimung und Wachstum lag über 7 Proz. und unter 10 Proz. NaCl, doch erhält auch gesättigte NaCl-Lösung die Anthraxsporen 6 Monate lang, Diphtheriebazillen 3 Wochen lang lebend. Hefen lassen sich nach CLERFEYT[4]) an verschiedene Salzlösungen höherer Konzentrationen gewöhnen, und diese Anpassung ist erblich. Für Pilze sind besonders die Untersuchungen von ESCHENHAGEN[5]) wichtig, welcher zeigte, daß Penicillium noch in Lösungen von 20 Proz. KNO_3 oder 13 Proz. NaCl-Wert deutlich wachsen kann. Von Algen sind besonders die niederen Formen anpassungsfähig. Anabaena flos aquae sah RICHTER[6]) in 3 Proz. NaCl länger als 1 Jahr gedeihen, Mougeotia vertrug bis 4 Proz. NaCl, Diatomeen selbst bis 7 Proz. NaCl; in 5 Proz. Na_2HPO_4 beobachtete LOEW üppige Palmellenvegetationen. Auch YASUDA[7]) fand bei Flagellaten und Ciliaten weitgehende Anpassung an Salzlösungen. Höhere Algen sind nach RICHTER viel weniger anpassungsfähig. Für Aspergillus sind auch noch die Angaben von ERRERA[8]) zu vergleichen. In allen diesen Fällen muß somit zur Herstellung des Gleichgewichtes eine ausgiebige Turgorerhöhung in den Zellen als Reizerfolg herbeigeführt werden.

Für die Keimung von Phanerogamen finden sich viele (jedoch zu wenig genau analysierte) Angaben über chemische Reizerfolge bei JARIUS[9]), wonach 0,2—0,4-proz. Salzlösungen günstig zu wirken pflegen, während 1—2-proz. Lösungen hemmen. Ausführliche Bearbeitung der Beziehungen

1) F. OLTMANNS, Sitz.-Ber. Berlin. Akad., 1881; Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXIII; Flora 1895, p. 46; P. DREVS, Just bot. Jahresber., 1896, Bd. I, p. 11. — 2) H. R. TRUE. Annals of Bot., Vol. IX, p. 369 (1895). — 3) C. J. DE FREITAG, Zeitschr. Hyg., Bd. XI, p. 60. Über Pestbazillen: MATZUSCHITA, ibid., Bd. XXXV, p. 494 (1901). Ferner PETTERSON, Arch. Hyg., Bd. XXXVII (1900). — 4) CH. CLERFEYT, Chem. Centr., 1901, Bd. II, p. 704. Über Gewöhnung an Salzlösungen vgl. auch MASSART, Arch. de Biol., Tome IX, p. 542 (1889). — 5) ESCHENHAGEN, Einfluß der Lösungen verschiedener Konzentrat. auf Schimmelpilze, Dissert. Leipzig 1888. — 6) A. RICHTER, Flora 1892, p. 4. Über Algen auch KLEBS, Untersuch. bot. Instit. Tübingen, Bd. II, p. 489 (1886). — 7) A. YASUDA, Colleg. Scienc. Tokyo, Vol. XIII, p. 101 (1900). Vgl. auch FÜRTH, Vergl. Physiol. d. nied. Tiere (1903), p. 622 ff. — 8) ERRERA, Bull. Acad. roy. Belg., 1899, p. 95. Einfluß der Temperatur auf Salzwirkungen: E. W. TOWLE, Amer. Journ. Physiol., Vol. XII, p. 220 (1904). — 9) M. JARIUS, Landw. Versuchstat., Bd. XXXII, p. 149 (1885).

zwischen Substratkonzentration, Turgor und Wachstum bei Phanerogamen hat STANGE[1]) geliefert, in dessen Arbeit auch Daten über maximale in der Natur vorkommende Konzentrationen des Substrates für niedere und höhere Pflanzen zusammengestellt sind. Die an hohen Salzgehalt gewöhnten Halophyten fand STANGE bei mehr als 3 Proz. NaCl eine Wachstumshemmung erleidend.

Von einschlägigem Interesse sind endlich die Beobachtungen von BATAILLON[2]) über die Wirkung osmotischer Reize auf die Entwicklung tierischer Eizellen.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß die unzersetzten Salzmolekel und die Ionen, sowie sie verschiedene Färbung zeigen können, auch physiologisch verschiedene Wirkungen haben können. Einen interessanten Versuch, solche Eventualitäten zu konstatieren, hat RICHTER[3]) unternommen, indem er die stimulierenden Wirkungen sehr verdünnter Metallgiftlösungen als Ionenwirkung, den hemmenden Effekt konzentrierterer Lösungen aber als Molekelwirkung deutete. Immerhin ist noch kritisch an ausgedehntem Versuchsmaterial zu prüfen, ob die gefundenen Grenzwerte für Wachstumsbeschleunigung und Wachstumshemmung mit der obigen Annahme allgemein stimmen. Es ist aber auch den Angaben von CLARK[4]) über Säurewirkungen zu entnehmen, daß nicht dissoziierte Molekel giftiger sein können, als die Säureionen. Mono- und Dichloressigsäure wirken als Molekel giftiger, während Trichloressigsäure in ihren Ionen stärker toxische Effekte hervorruft. Wenig giftig sind die Anionen von HCl, HNO_3 und H_2SO_4.

Der erste Forscher, welcher die Bedeutung der Ionen beim Zustandekommen chemischer Reizerfolge auf das Wachstum, und zwar bei Hefe, würdigte, war wohl DRESER[5]) (1893). Es fiel ihm auf, daß von den untersuchten Quecksilbersalzen das Kaliumquecksilberthiosulfat am schlechtesten wirkte, und er erkannte die Koinzidenz dieser Erscheinung mit der geringen elektrolytischen Dissoziation dieses Salzes. Später untersuchten PAUL und KRÖNIG[6]) die desinfizierende Kraft von Metallsalzlösungen auf Milzbrandsporen, indem sie die Lösungen auf annähernd gleiche Sporenmengen gleichlange Zeit einwirken ließen, sodann das Metall mit Schwefelammon ausfällten und nun prüften, wieviele Sporen auf Agar noch auskeimten. Ferner wurde auch der Gehalt der Lösungen an Ionen und nicht dissoziierten Molekeln bestimmt. $HgCl_2$, $HgBr_2$ und $Hg(CN)_2$ sind alle ziemlich schwach dissoziiert; das erste relativ am stärksten, das letzte am schwächsten. Es wurde nun angewendet $HgCl_2$ 1 Mol auf 64 Liter, $HgBr_2$ 1 Mol auf 64 Liter, $Hg(CN)_2$ 1 Mol auf 16 Liter; als diese Lösungen 20 Minuten lang auf die Bakterien eingewirkt hatten und von dem Material Platten gegossen waren, gingen von den $HgCl_2$-Bakterien 7 Kolonien, von den $HgBr_2$-Bakterien 34 Kolonien, von den Cyanid-Bakterien aber außerordentlich viele Kolonien auf. Nach 85 Minuten Giftwirkung war von den Chlorid- und Bromidbakterien keine Kolonie mehr zu erzielen, von den Cyanid-

1) B. STANGE, Bot. Ztg., 1892, p. 253. Eine umfassende Erörterung aller dieser Verhältnisse findet sich bei PFEFFER, Physiologie, 2. Aufl., Bd. I, p. 414; Bd. II, p. 137 (1901). Vgl. auch O. REINHARDT, Festschr. für Schwendener (1899), p. 430. — 2) E. BATAILLON, Arch. Entwickl.-Mech., Bd. XI, p. 149 (1901). — 3) A. RICHTER, Centr. Bakt. (II), Bd. VII, p. 417 (1901). — 4) S. Anm. 5, p. 898. Toxische Salzwirkungen auch bei A. P. MATHEWS, Amer. Journ. Physiol., Vol. XII, p. 419 (1905). — 5) DRESER, Arch. exp. Pathol., Bd. XXXII, p. 456 (1893). — 6) PAUL u. KRÖNIG, Zeitschr. physik. Chem., Bd. XXI, p. 414 (1896); Zeitschr. Hyg., Bd. XXV, p. 1 (1897); L. SABBATANI, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 1796 (1905).

bakterien aber noch 33 Kolonien. Andere Versuche kann man in der Weise anstellen, daß man durch das Lösungsmittel (z. B. verdünnten Alkohol) die Dissoziation verschieden stark herabdrückt; auch dann gehen Giftwirkung und Dissoziation parallel. Für Verbindungen mit komplexen Ionen, die weniger Wirkung besitzen, gilt das Gesetz, daß sie um so wirksamer sind, je mehr die komplexen Ionen selbst wieder elektrolytisch dissoziiert sind. Daher fällt die toxische Wirkung von Sublimat mit steigendem Zusatz von Chlornatrium. Natürlich besteht bei allen diesen Versuchen die Vorbedingung, daß die Substanzen die Plasmahaut gleich schnell passieren können. Die Bedeutung der Ionisation für den Wirkungswert der Antiseptika haben auch SCHEURLEN und SPIRO[1]) bestätigt. Ganz parallele Resultate haben die an Lupinenwurzeln gleichzeitig von KAHLENBERG und TRUE[2]) angestellten Versuche ergeben. Aus denselben geht ganz klar hervor, daß bei der Hemmung des Wurzelwachstums durch Ag-, Hg-, Cu-, Ni-, Fe- und Co-Salze nur das Kation eine maßgebende Rolle spielt. So wirken alle stark dissoziierten Silbersalze bei demselben Grenzwert 1 Mol auf 204 600 Liter, alle stark dissoziierten Kupfersalze bei demselben Grenzwert 1 Mol auf 25 600 Liter hemmend. Versetzt man aber die $AgNO_3$-Lösung mit Cyankali, so daß komplexe Silberionen (das Anion $AgCN^-$ neben K^+-Ion) entstehen, so sinkt der Wirkungswert so stark, daß noch die Konzentration 1 Mol: 12 800 Liter das Wurzelwachstum nicht hemmt. In ähnlicher Weise läßt sich die Wirkung von Hg-Salzen durch Zusatz alkalischer Dextrinlösung, so daß komplexe Hg-haltige Ionen entstehen, auf $^1/_4$ herabdrücken, die Wirkung von Kupfersalzen durch Zusatz von Saccharose und etwas Alkali sogar auf weniger als $^1/_{100}$.

Sind mehrere Kationen gleichzeitig zugegen, so kann der physiologische Effekt sowohl kleiner sein als die Wirkung eines der Kationen, als auch ein gesteigerter sein. Cu-Ionen sind in Gegenwart von Ca-Ionen beträchtlich weniger hemmend als für sich allein in Lösung; auch Mg-Ionen paralysieren die Wirkung, während das Na-Ion die Giftwirkung von Cu verstärkt. Hingegen können die Ca-Ionen auf Hg-Ionen den gleichen Einfluß nicht ausüben, sondern verstärken sogar die hemmende Reizwirkung der Hg-Ionen [TRUE und GIES[3])]. Es handelt sich wahrscheinlich um intrazelluläre Wechselwirkungen.

Die zitierten Untersuchungen von KAHLENBERG und TRUE haben auch deutlich erwiesen, wie sehr in den meisten Fällen die chemische Reizwirkung der Säuren auf das Wachstum (Keimwurzel von Lupinus albus) von dem H-Ion bestimmt wird. Der Grenzwert für die Wachstumshemmung liegt für die meisten starken Säuren bei einer Konzentration von 1 Mol in 6400 Litern; dies gilt für HCl, HNO_3, BrH, H_2SO_4, $KHSO_4$, H_3PO_4, CO_2H_2, Fumarsäure, o-Nitrobenzoësäure, Monochloressigsäure, Benzoësäure und Salizylsäure und Weinsäure. Sind Säuren weniger dissoziiert, so ist die Konzentration stärker zu nehmen. In einzelnen Fällen, wie bei Chromsäure, Blausäure, kommt noch die

1) SCHEURLEN u. SPIRO, Chem. Centr., 1897, Bd. I, p. 505. — 2) L. KAHLENBERG u. R. H. TRUE, Journ. Amer. Medic. Associat., 1896, 18. July, Bot. Gaz., Vol. XXII, p. 81 (1896). Zu diesem Thema ferner F. K. CAMERON u. J. F. BREAZALE, Journ. Physic. Chem., Vol. VIII, p. 1 u. 131 (1904); J. LOEB, Pflüg. Arch., Bd. CI, p. 340 (1904). Über Ionenwirkungen sodann J. LOEB, Pflüg. Arch., Bd. LXIX, p. 1; Bd. LXXI, p. 457 (1898); A. P. MATHEWS, Amer. Journ. Physiol., Bd. XI, p. 455 (1904). — 3) R. TRUE u. W. GIES, Bull. Torrey Botan. Club, Vol. XXX, p. 390 (1903).

toxische Wirkung des Anion hinzu. Daß unter Umständen aber die unzersetzten Säuremolekel stärker wirksam sind, als die Ionen, wurde bereits erwähnt. PAUL und KRÖNIG (l. c.) sowie HEALD [1]) haben ebenfalls die toxische Wirkung der Wasserstoffionen experimentell erwiesen. Übereinstimmende Erfahrungen ergaben sich hinsichtlich der sauren Alkalisalze [KAHLENBERG und AUSTIN [2])].

Übrigens ist die Resistenz der Pflanzen gegen die schädlichen Wirkungen der H-Ionen recht verschieden. Die Bakterien pflegen meist gegen saure Reaktion nicht sehr widerstandsfähig zu sein, wie schon lange bekannt ist. LINGELSHEIM [3]) zeigte bereits, daß der Aciditätsgrad und nicht die Art der Säure hierbei die höchste Bedeutung hat. Die antiseptisch wirkenden Säurequantitäten wurden für verschiedene Bakterien von SIEBER [4]) bestimmt; $^1/_2$-proz. Salzsäure hemmt die meisten Formen. SCHLÜTER [5]) fand eine Reihe von Formen auf schwachsaurem Substrate, z. B. Prodigiosus auf 0,1-proz. Milchsäure, noch wohlgedeihend. Auch der Diphtheriebacillus gedeiht nach COBBETT [6]) in saurem Substrat, und ebenso nach TURRÓ [7]) Eiterstreptokokken. Besondere Aufmerksamkeit erregte die Beobachtung, daß das Wachstum der Tuberkelbacillen durch saure Reaktion des Substrates begünstigt wird [PROSKAUER und BECK, JOCHMANN, SCHWEINITZ und DORSET [8])]. „Säurefeste Bacillen“ wurden aber in neuerer Zeit noch mehrfach unter den saprophytischen Formen entdeckt. MOELLER isolierte solche von Phleumhalmen, sie sind aber auch sonst in Heu, Gras, Getreidekörnern, von Ackererde nachweisbar [HERR [9])]; von verschiedenen Forschern wurden sie auch in Butter, Käse, Milch nachgewiesen [RABINOWITSCH, SCHÜTZ [10])], und es mögen solche Bacillen öfter für Tuberkelbacillen gehalten worden sein. Übrigens produzieren ja viele Bakterien, wie schon die Milchsäure- und Buttersäuregärungserreger zeigen, ziemlich stark Säure in ihrem Stoffwechsel, und Säureproduktion ist auch sonst keine seltene Erscheinung bei Bakterien, welche bei Kohlenhydratnahrung oft begünstigt zu sein scheint [11]).

Über die Wirkung von Säuren auf Saccharomyceten und Oidien haben FERMI und POMPONI und besonders WEHMER [12]) Mitteilungen gemacht. Schimmelpilze vertragen noch 1-proz. Phosphorsäure, ohne Wachstumshemmung zu zeigen.

Algen sind gegen verdünnte Säuren allgemein recht empfindlich. MIGULA [13]) gibt an, daß Spirogyra orbicularis Kütz. schon durch 0,05 Proz. freie H_3PO_4 getötet wird. Sehr kleine Säuremengen stimulieren das Längenwachstum dieser Alge, stören aber bereits den Zellteilungs-

---

1) HEALD, Bot. Gaz., Vol. XXII, p. 125 (1896). — 2) L. KAHLENBERG u. R. M. AUSTIN, Journ. Physic. Chem., Vol. IV, p. 553 (1900). — 3) V. LINGELSHEIM, Zeitschr. Hyg., Bd. VIII, p. 201. — 4) N. SIEBER, Journ. prakt. Chem., Bd. XIX, p. 433 (1879). Paramaecium: T. O. W. BARRAT, Proc. Roy. Soc. Lond., 1904, 10. Aug. — 5) G. SCHLÜTER, Centr. Bakt., Bd. XI, p. 589 (1892). — 6) L. COBBETT, Ann. Inst. Pasteur, Tome XI, p. 251 (1897). — 7) R. TURRÓ, Centr. Bakt., Bd. XVII, p. 865 (1895). — 8) PROSKAUER u. BECK, Zeitschr. Hyg., Bd. XVIII, p. 128 (1894); G. JOCHMANN, Hyg. Rundsch., Bd. XI, p. 3 (1901); E. DE SCHWEINITZ u. DORSET, Un. Stat. Dep. of Agriculture Bull., 1896. — 9) F. HERR, Zeitschr. Hyg., Bd. XXXVIII, p. 201 (1901); PEREKALIN, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 225 (1905). — 10) E. SCHÜTZ, Landw. Jahrb., Bd. XXX, p. 224 (1901). — 11) Über Säurebildung bei Bakterien u. a. F. v. SOMMARUGA, Zeitschr. Hyg., Bd. XV, p. 291 (1893); ROLLY, Arch. Hyg., Bd. XLI, p. 406 (1902); A. CAPALDI u. PROSKAUER, Zeitschr. Hyg., Bd. XXIII, p. 452 (1896). — 12) CL. FERMI u. POMPONI, Centr. Bakt. (II), Bd. II, p. 574 (1896). Ferner bez. Hefe, WEHMER, Zeitschr. Spiritusindustr., 1901, No. 14. — 13) W. MIGULA, Dissert. Breslau, 1889.

vorgang. Bringt man die Alge in reines Wasser zurück, so erfolgt rapide Zellteilung, bis die in dem sauren Medium abnorm verlängerten Zellen ihre normalen Dimensionen wieder angenommen haben. Für Vaucheria sah auch KLEBS[1]) völlige Hemmung des Wachstums durch 0,05 Proz. freie Säure.

Für Phanerogamen ist die günstige Wirkung schwach saurer Reaktion auf die in Wasserkultur gehaltenen Pflanzenwurzeln wohlbekannt. MAXWELL[2]) versuchte mit Zusatz verschieden starker Zitronensäurelösungen in Topfkulturen die Resistenz der Pflanzen gegen Säuren zu prüfen. Schon $^1/_{50}$-proz. Säure bedingte in den meisten Fällen hemmende Wirkungen, $^1/_{10}$-proz. Lösung war nicht wesentlich toxischer. Eine merkwürdig hohe Widerstandsfähigkeit bewies die Perlhirse, der selbst Begießen mit 1-proz. Zitronensäure wenig anhaben konnte. Die Pflanzen zeigten einen Wachstumsstillstand, doch war derselbe nur vorübergehend, und die Hirse wuchs später, an den Säuregehalt gewöhnt, ziemlich rasch heran. Als abgeschlossen kann man diese Versuche noch nicht ansehen. Droseratentakelzellen vertragen nach DARWIN[3]) noch 0,23 Proz. Weinsäure oder Zitronensäure, sind jedoch gegen viele andere Säuren empfindlicher.

Die Giftwirkung der Laugen ist, wie PAUL und KRÖNIG (l. c.) gezeigt haben, durch die Konzentration der OH-Ionen ebenso bestimmt, wie die Säurewirkung durch das H-Ion, und äquivalente Lösungen starker Basen dürfen in hinreichend starker Verdünnung als gleich wirksam angesehen werden. PAUL und KRÖNIG ließen, um die Abhängigkeit der Alkaliwirkung von der elektrolytischen Dissoziation der Base zu zeigen, eine Lösung von 1 Mol jeder Base in 1 Liter $8^1/_4$ Stunden lang auf Bakterien einwirken, wuschen die Bakterien aus, und legten von ihnen Plattenkulturen an. Es gingen auf bei Anwendung von KOH 31 Kolonien, von NaOH 33 Kolonien, von LiOH 44 Kolonien und von Ammoniak äußerst zahlreiche Kolonien. Es geht also auch hier Dissoziation und Giftwirkung parallel.

Die Resistenz der verschiedenen Organismen gegen die Wirkung von OH-Ionen ist sehr verschieden, und es gibt Pflanzen, welche gegen OH-Ionen empfindlicher sind, als gegen H-Ionen, und solche, welche das entgegengesetzte Verhalten zeigen. Zu den letzteren gehören z. B. die Bakterien. KITASATO[4]) sah Typhusbacillen noch in 0,1 Proz. KOH wachsen, aber nicht mehr in 0,14 Proz. KOH; die letztere Konzentration tötet Choleravibrionen noch nicht, sondern erst 0,18 Proz. Alkalikarbonat wird nach LIBORIUS[5]) bis 0,5 Proz. vertragen, von typhi aber bis 0,8 Proz., von cholerae asiaticae bis 1 Proz. K_2CO_3. Fernere Angaben finden sich noch bei HESSE[6]) und DEELEMAN[7]). DEELEMAN fand gewöhnlich zwischen einem Zusatz von 0,34—1,7 Proz. Normal-NaOH oder 0,39—1,95 Proz. Normal-Na_2CO_3 das Wachstumsoptimum; aber einige Bakterien ertrugen bis 5,85 Proz. Zusatz Na_2CO_3. Heiße Sodalösung ist aber nach neueren Erfahrungen von SIMON und KURPJUWEIT[8]) ein treffliches Abtötungsmittel für verschiedene Bakterien,

1) G. KLEBS, Beding. d. Fortpflanz. (1896), p. 68. Über Algen vgl. auch LOEW, Giftwirkungen, p. 33. — 2) W. MAXWELL, Landw. Versuchstat., Bd. L, p. 325 (1898). — 3) CH. DARWIN, Insektenfress. Pflanzen (1876), p. 175. — 4) KITASATO, Zeitschr. Hyg., Bd. III, p. 418. — 5) LIBORIUS, ibid., Bd. II; PFUHL, ibid., Bd. VI, p. 97; Bd. VII, p. 363; Bd. XII, p. 509. Auch LOEW, l. c. bezügl. Algen. — 6) W. HESSE, ibid., Bd. XV, p. 183 (1894). — 7) M. DEELEMAN, Arb. kais. Gesundheitsamt, Bd. XIII, Heft 3 (1897). — 8) SIMON, Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 1793; Zeitschr. Hyg., Bd. XLIII, Heft 2; KURPJUWEIT, ibid. (1903).

welches, zu 5 Proz. 1 Stunde lang angewendet, sicher wirkt. Kalkhydrat scheint nach LIBORIUS (l. c.) spezielle Giftwirkungen zu entfalten, die nicht allein von der OH-Ionenkonzentration abhängen; $Ca(OH)_2$ war auf typhi und Choleravibrionen viel toxischer, als die Ätzalkalien. Aus den Untersuchungen von BLUMENTHAL[1]) geht deutlich hervor, welchen außerordentlichen Einfluß auf den ganzen Gang des Stoffwechsels ein Alkaligehalt des Substrates bei Bakterien entfaltet und speziell die Bildung von Indol, H_2S, Methylmerkaptan auf Eiweißsubstrat bei Fäulnisbakterien wird sehr merklich durch die alkalische Reaktion des Substrates quantitativ beeinflußt. Übrigens produzieren Bakterien auch Alkali, wie schon aus der NH_3-Entwicklung bei Eiweißfäulnis, der steigenden Alkaleszenz bei der Kalisalpeterzersetzung durch denitrifikatorische Bakterien zu entnehmen ist.

Die Widerstandsfähigkeit von Saccharomyceten und Oidien gegen Hydroxylionen wird durch einige Angaben von FERMI und POMPONI illustriert. Schimmelpilze werden leicht durch alkalische Reaktion ihres Mediums gehemmt.

Das Wachstum von Vaucheria wird nach KLEBS durch 0,1-proz. Kaliumkarbonatlösung noch nicht unterdrückt, während noch die 20mal verdünntere Pottaschelösung die Zoosporenbildung bereits hemmt. Da LOEW im stark alkalischen Wasser des Owens Lake in Nordamerika mit 2,5-proz. Sodagehalt noch viele Tiere und Schimmelpilze in Lebenstätigkeit sah, ist zu vermuten, daß hohe Anpassungen an alkalische Medien vorkommen, über welche Untersuchungen noch erwünscht wären.

Für Phanerogamen und Algen läßt sich das Eindringen von sehr verdünnten Alkalien in das Innere der Zellen sehr leicht durch die von CH. DARWIN sowie von LOEW und BOKORNY entdeckte „Proteosomenbildung“ oder „Aggregation“ nachweisen. Gewöhnlich tritt zugleich mit diesem intrazellulären Ausfällungsphänomen, eine wenn auch leichte und vorübergehende, Hemmung des Wachstums durch das verdünnte Alkali ein. Alle diese Wirkungen gehen, wenn durch Einlegen in reines Wasser für die Möglichkeit einer exosmotischen Abgabe des Alkali gesorgt wurde, wieder zurück, ohne bleibende Alterationen zu hinterlassen. Über die Wirkung verdünnter Alkalien auf das Wachstum von Maiswurzeln hat neuerdings F. LOEW[2]) Mitteilungen gemacht. KAHLENBERG und TRUE gewannen ihre Ergebnisse an Lupinenwurzeln.

Über die praktisch wichtigen Schädigungen der Vegetation durch Sodastaub und Ammoniakgas sind die Angaben von BÖMER, HASELHOFF und KÖNIG[3]) zu vergleichen. Die Salze von Lithium und Caesium entfalten nach NAKAMURA[4]) auf das Wachstum von Phanerogamen eine leicht stimulierende Wirkung.

Die relative Giftigkeit reiner Metalle im Kontakt mit Wasser auf Phanerogamenwurzeln wurde von COPELAND und KAHLENBERG[5]) näher untersucht. Die relative Toxizität stimmt gut überein mit der Stellung der Metalle in der von NEUMANN[6]) bestimmten Reihenfolge hinsichtlich ihres Potentials im Vergleich zum Wasserstoff. Die Reihe ist: Magnesium,

1) F. BLUMENTHAL, Zeitschr. klin. Med., Bd. XXVIII, p. 222 (1895). — 2) FRED A. LOEW, Science, Tome XVIII, p. 305 (1903). — 3) BÖMER, HASELHOFF u. KÖNIG, Landw. Jahrb., Bd. XXI, p. 407 (1892). — 4) M. NAKAMURA, Bull. Coll. Agricult. Tokyo, Vol. VI, p. 153 (1904). — 5) COPELAND u. KAHLENBERG, Transact. Wisconsin Acad. Sci., Vol. XII, p. 454 (1899). Für Bakterien einige Versuche von BOLTON, Internat. med. Mag., 1894. — 6) NEUMANN, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XIV, p. 193 (1894).

Aluminium, Mangan, Zink, Kadmium, Thallium, Eisen, Kobalt, Nickel, Blei, Wasserstoff, Wismut, Arsen, Antimon, Zinn, Kupfer, Quecksilber, Silber, Palladium, Platin, Gold. Bis zu Quecksilber waren alle Metalle, mit Ausnahme von Aluminium, Zinn, vielleicht auch Magnesium, schädlich, und, mit Ausnahme von Mangan und Wismut, während der Versuchsdauer toxisch. Quecksilber und Silber waren manchmal schädlich, Palladium, Platin und Gold schienen nie schädliche Wirkungen zu entfalten.

Die Spekulationen über Beziehungen zwischen Giftwirkung und Atomgewicht der Elemente haben zu brauchbaren wissenschaftlichen Schlüssen kaum geführt. Eine Zusammenstellung dessen, was sich hierüber sagen läßt, hat z. B. SIGMUND [1]) geliefert.

An Erklärungsversuchen für das Zustandekommen der Wirkung von Metallgiften fehlt es nicht. SCHULTZ suchte deren Ursachen in der Herbeiführung von Oxydations- und Reduktionsprozessen in den Zellen. O. LOEW [2]) denkt sich, daß die Metalle auf die Amidgruppe oder Karboxylgruppe der Aminosäuren einwirken, und stellt die Schwermetalle zu seiner Gruppe der durch Salzbildung wirkenden Gifte. KUNKEL [3]) meint, die Wirkung der toxischen Schwermetalle dürfte auf eine Bindung der aufbauenden Proteinstoffe zurückzuführen sein. Aber auch auf eine Anwendung der neueren Erfahrungen über die Wirkung von mehrwertigen Ionen auf kolloidale Lösungen, sowie an katalytische Effekte darf man wohl verschiedenfach denken. Jede der angeführten Ansichten dürfte teilweise tatsächlich begründet sein, doch sind wir noch weit entfernt davon, die Tragweite aller Eventualitäten abschätzen zu können, und den Grundstein zu einer allgemeineren zutreffenden Anschauung legen zu dürfen. Die Einblicke, welche wir bisher in die Rolle der Salzionen im Leben der Zelle erhalten haben, bedingen es, daß wir das normale Leben als einen Komplex von Vorgängen anzusehen haben, welcher nur bei Anwesenheit gewisser Ionenmischungen ungestört aufrecht erhalten bleibt und alsbald Gleichgewichtsstörungen durch vorübergehende oder dauernde chemische Reizerfolge erfährt, sobald diese Mischung eine hinreichend große Veränderung erleidet. Solche Veränderungen können nun eben sowohl durch Zusätze wie durch Weglassung bestimmter Ionen erfolgen, und sowohl Zusätze wie Wegfall hängen in ihrer Wirkung von der jeweils vorhandenen Mischung ab, so daß derselbe Reizerfolg nicht unter allen Verhältnissen eintreten muß. Auf botanischem Gebiete sind diese Verhältnisse noch leider viel zu wenig erforscht, doch besteht kein Zweifel, daß die von LOEB [4]) für tierische Objekte gefundenen Erscheinungen weithin geltenden biologischen Gesetzmäßigkeiten entsprechen. LOEBs Untersuchungen nahmen von der Wirkung der Kationen ihren Ausgangspunkt, und zwar zunächst von der Tatsache, daß eine dem Seewasser isosmotische Kochsalzlösung toxische Eigenschaften für verschiedene Tiere hat. Das zum ungestörten Leben nötige Ionengleichgewicht ist in NaCl sofort hergestellt, wenn man etwas Ca-Ionen zufügt; eine größere Dosis Ca wirkt wiederum toxisch. Das Ca wirkt aber auch auf K-, Li-, NH_4-Lösungen entgiftend, und man kann das Ca wiederum durch verschiedene zweiwertige Kationen ersetzen. Selbst Zinksulfat und Blei-Ionen entgiften die Alkalisalzlösungen,

1) W. SIGMUND, Programm Staatsrealschule Karolinental, 1902. — 2) O. LOEW, Giftwirkungen (1893), p. 35. — 3) KUNKEL, Handbuch d. Toxikol., 1890, p. 118. — 4) J. LOEB, Pflüg. Arch., Bd. LXXXVIII, p. 68 (1901); LOEB u. W. J. GIES, ibid., Bd. XCIII, p. 246 (1902); LOEB, ibid., Bd. XCVII, p. 394 (1903); A. MOORE, Amer. Journ. Physiol., Vol. IV, p. 386 (1900).

und zwar kann 1 Mol $ZnSO_4$ 1000 Mol NaCl entgiften, während hingegen 50 Mol NaCl nötig sind, um 1 Mol $ZnSO_4$ zu paralysieren. Das Hg- und Cu-Ion zeigt wegen seiner spezifischen Giftwirkung diese antitoxischen Eigenschaften nicht. Nachdem es LOEB bereits aufgefallen war, daß nur zweiwertige Ionen, also Ionen mit der doppelten elektrischen Ladung, auf die einwertigen Ionen antitoxisch wirken, versuchte er dreiwertige Ionen (Al, Cr) anzuwenden; in der Tat sind auch diese, wenn sie in Spuren zugefügt werden, antitoxisch. Nichtleiter hingegen entfalten nie eine entgiftende Wirkung. GALEOTTI[1]) fand, daß die toxische Wirkung kolloidaler Cu-Lösung auf Spirogyra durch NaCl aufgehoben wird: ein Fall, welcher wahrscheinlich ebenfalls unter diese „Ionengleichgewichte" zählt. Für die Giftwirkungen der einwertigen Ionen auf Protisten und ihre Unterscheidung von osmotischen Störungen sind auch die Untersuchungen von GOLDBERGER[2]) wichtig. Es braucht nicht weiter hervorgehoben werden, wie lehrreich diese Erfahrungen sind, und wie viel sie an neuen Ausblicken liefern. So muß jetzt die Frage aufgeworfen werden, ob nicht die Lithiumsalze, welche von NOBBE, GAUNERSDORFER, RICHARDS, FEODOROLF[3]) und anderen Forschern verschiedentlich giftig wirksam gefunden wurden, durch mehrwertige Ionen in passender Konzentration entgiftet werden können. Das Gleiche gilt vom Rubidium, bei dem BENECKE[4]) für Aspergillus ungünstigen Einfluß beobachtete, und LOEW[5]) für Phanerogamen in sehr kleinen Mengen eine stimulierende Wirkung auf das Wachstum fand, ebensowohl für das nach BENECKE noch giftigere Caesium. Der Einfluß der Anionen verschiedener Na-Salze wurde von LOEB durch die Herabminderung der elektrischen Erregbarkeit von Froschmuskeln verglichen; das dreiwertige Anion der Zitronensäure war am giftigsten, dann folgte das SO_4-Ion, dann das einwertige Anion der Essigsäure.

Wie sind nun diese eigenartigen Verhältnisse chemisch aufzufassen? Man neigt sich gegenwärtig mit Recht allgemein der Ansicht zu, daß man berechtigt sei, eine Parallele mit der Ausflockung von feinen Suspensionen und Kolloiden durch mehrwertige Ionen zu ziehen. Nachdem BODLÄNDER[6]) gezeigt hatte, daß Kaolinaufschwemmungen durch Elektrolyte sedimentiert werden, Nichtelektrolyte aber wirkungslos sind, wies HARDY[7]) in ausführlicher Weise nach, wie die Stärke der elektrischen Ionenladung die Wirksamkeit der Elektrolyte auf die Ausflockung von Kolloiden bestimmt. Mastixemulsion besteht aus Teilchen, welche bei Durchleitung des elektrischen Stromes zur Anode wandern, somit negativ geladen sind. Wenn man diese Suspension durch verdünnte Säuren ausflockt, so beobachtet man für alle Säuren einen Grenzwert, welcher einem bestimmten Konzentrationsgrad an H-Ionen entspricht, womit also bewiesen wird, daß die negativ geladenen Mastixteilchen durch das elektropositive H^+-Ion ausgefällt werden. Verwendet man nun aber ein Kolloid mit elektropositiv geladenen Teilchen, wie kolloi-

---

1) G. GALEOTTI, Biolog. Centr., Bd. XXI, p. 321 (1901). — 2) H. GOLDBERGER, Zeitschr. Biolog., Bd. XLIII, p. 503 (1902). — 3) NOBBE, Landw. Versuchstat., Bd. XIII, p. 374 (1871); J. GAUNERSDORFER, ibid., Bd. XXXIV, p. 171 (1887); RICHARDS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXX, p. 665 (1897); FEODOROLF, Just bot. Jahresber., 1898, Bd. I, p. 53 (Bakterien). — 4) W. BENECKE, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXVIII, p. 508 (1895). — 5) O. LOEW, Bull. Coll. Agricult. Tokyo, Vol. V, p. 461 (1903). — 6) BODLÄNDER, Chem. Centr., 1893, Bd. II, p. 905; BREDIG, Zeitschr. angew. Chem., 1898, p. 951. — 7) HARDY, Journ. of Physiol., Vol. XXIV, p. 301 (1899); Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XXXIII, p. 385 (1900).

dales Eisenhydroxyd, so ist das Verhalten gegen Säuren ein ganz anderes: man findet, daß es gar nicht auf die Menge des Kations (H^+) ankommt, sondern daß die Säuren mit mehrwertigem Anion, am stärksten das dreiwertige Citronensäure-Anion, dann die zweiwertigen Anionen der Oxalsäure, Schwefelsäure, am besten wirken, während die einwertigen Anionen der starken Mineralsäuren am wenigsten wirksam sind. Dies sind nach HARDYs Feststellungen unzweifelhaft allgemeingültige gesetzmäßige Beziehungen, die auf die Verhältnisse der Ionen zu den Zellkolloiden anzuwenden in der Tat ungemein nahe liegt. Die Eiweißsubstanzen, die als Zellkolloide die bedeutsamste Rolle spielen, können wegen ihrer amphoter-elektrischen Eigenschaften sowohl als elektronegative wie als elektropositive Kolloide auftreten, und es finden daher sowohl Kationen als Anionen als fällende Agentien ein Feld für ihre Wirksamkeit. BREDIG[1]) hat mit Recht diese Neutralisation der elektrischen Ladungen an der Oberfläche der Kolloidpartikel mit kapillarelektrischen Erscheinungen („LIPPMANN-Phänomen“) verglichen. Die Oberflächenspannung der Kolloidpartikel ist im Momente des elektrischen Spannungsausgleiches maximal, mithin die Berührungsfläche der Partikel mit der umgebenden Flüssigkeit am kleinsten, und daher die Bedingungen zur Abscheidung der Partikel am günstigsten. Bei der Wirkung der Ionen spielt übrigens auch die Wanderungsgeschwindigkeit mit, und das schneller wandernde OH-Ion der NaOH flockt das positiv geladene Fe_2O_3-Kolloid leichter aus als das Cl-Ion im Kochsalz. Der Befund von LOEB, daß zur Entgiftung mehrwertiger Ionen durch ein einwertiges eine größere Substanzmenge nötig ist, als zur Entgiftung eiwertiger Ionen durch ein mehrwertiges, ist ebenfalls leicht verständlich, wenn man annimmt, daß die Größe der elektrischen Ladung der Ionen maßgebend ist. Zweiwertige Kationen durch eine kleine Menge eines dreiwertigen zu paralysieren, ist jedoch bisher nicht gelungen.

Die in Rede stehenden Verhältnisse betreffen demnach außer der physiologischen und toxikologischen Rolle der einwertigen Ionen (H, OH, Kaligruppe), besonders auch die zweiwertigen Ionen der Gruppen Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, deren toxikologische Wirkungen sich wahrscheinlich durch strenge Durchführung des von LOEB angebahnten Prinzips, daß die toxischen Wirkungen zum großen Teil (außer spezifischen Ionenwirkungen) auf Störungen des physiologischen Ionengleichgewichts zurückzuführen seien, besser verstehen lassen werden. Die widersprechenden Angaben über schädliche Einflüsse und Indifferenz dieser zweiwertigen Ionen in den Versuchen verschiedener Forscher beruhen wahrscheinlich vielfach nur auf der Herstellung ungleichartiger Ionenmischungen. Hierher zählen die Kontroversen über die Rolle des Strontiums in den Arbeiten von HASELHOFF, SUZUKI, O. LOEW, BRUCH[2]), desgleichen die so verschiedenen Ergebnisse, welche mit Magnesiumsalzen unter differenten Bedingungen erzielt worden sind; auch in Hinblick auf das Baryum stimmen die Autoren nicht ganz überein. Manche zweiwertigen Kationen

1) BREDIG, Anorgan. Fermente (1901), p. 16. Vgl. auch die schöne Darstellung dieser Verhältnisse bei HÖBER, Physikal. Chem. d. Zelle (1902), p. 161. — 2) HASELHOFF, Landw. Jahrb., Bd. XXII, p. 851 (1893); SUZUKI, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. IV, p. 69 (1900); O. LOEW, Landw. Jahrb., Bd. XXXII, p. 509 (1904); P. BRUCH, ibid., p. 517. Früher NÄGELI, Untersuch. üb. die nied. Pilze (1882), p. 73; MOLISCH, Wien. Akad., Bd. CIII (I), p. 568 (1894); die in Kap. LXV (p. 847) zitierten Arbeiten v. BENECKE. Ferner H. COUPIN, Compt. rend., Tome CXXX, p. 791 (1900); O. LOEW, l. c., p. 118; HASELHOFF, Landw. Jahrb., 1895, p. 962 (Baryum).

wirken wohl auch leicht spezifisch giftig. Dies ist selbst für den Kalk nicht ausgeschlossen. Die Giftwirkung des Ca bei Tieren wurde von DELOGU[1]) näher studiert; für Bakterien sind Angaben von ALOY und BARDIER[2]) vorhanden. Die Wirkungen des Ätzkalkes auf keimende Samen hat WINDISCH[3]) untersucht; bei letzterem ist natürlich die Wirkung des OH-Ions, Ca-Ions, und zwar als spezifisch wirkende Agentien und als durch ihre elektrische Ladung wirkende Faktoren in späteren Untersuchungen noch gesondert zu prüfen. Aber auch die Wechselwirkungen mit dem zweiwertigen Zink-Ion gehören nach den erwähnten Feststellungen von LOEB hierher. BAUMANN[4]) fand 1 mg Zink pro Liter noch für die verschiedensten Pflanzen unschädlich, bei der 5-fachen Konzentration ($ZnSO_4$) gingen aber schon einige der untersuchten Gewächse zugrunde, die Coniferen vertrugen aber selbst 10 mg ohne Schaden. Die Giftwirkungen des Zn-Ions auf Bakterien unterzog DIENERT[5]) einem näheren Studium. Das Beryllium ist noch sehr wenig toxikologisch bekannt, ebenso ist das Kadmium noch zu untersuchen[6]). Die meisten der anderen Kationen sind in ihren chemischen Reizwirkungen noch so wenig erforscht, und es läßt sich von Erklärungsversuchen für ihre Wirkungen auf exakter Basis so wenig berichten, daß eine kurze Aufzählung der wichtigsten Tatsachen ohne Kommentar mit Literaturangaben hier genügen mag.

Aluminium: Versuche über Hemmung des Bakterienwachstums durch Al-Salze gab AUFRECHT[7]). Die übrigen Erdmetalle sind physiologisch in ihren Wirkungen fast ganz unbekannt. Nur mit Cer-Verbindungen haben DROSSBACH[8]) für Bakterien und BOKORNY[9]) für einige Algen Versuche ausgeführt. Cero- und Ceri-Verbindungen sind für Mikroben ziemlich stark toxisch, für Algen hingegen nur schwache Gifte. Yttrium, Erbium, Lanthan, Praseodym und Neodym verhalten sich ähnlich. ASO[10]) hat mit Phanerogamen Versuche mit Ceri-Sulfat ohne ausgesprochenes Ergebnis angestellt. Die Kationen der Eisengruppe pflegen in sehr kleinen Konzentrationen als Wachstumsreiz zu wirken, wie in den vorausgegangenen Darlegungen oft genug gezeigt worden ist. Etwas größere Konzentrationen erzeugen leicht Wachstumshemmungen. Solche sind für Eisen unter anderem von A. MAYER[11]) beschrieben. Das komplexe eisenhaltige Anion im Ferrocyankalium kann nach SUZUKI[12]) in wässeriger Nährlösung von den grünen Phanerogamen nicht als Eisenquelle zur Verhütung der Chlorose dienen; in Topfkulturen aber, woselbst es im Bodensubstrat gespalten wird, scheint es die Chlorose aufzuheben. Immerhin hemmt es auch nach KNOPS[13]) älteren Erfahrungen das Wachstum

1) G. DELOGU, Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 332. — 2) J. ALOY u. BARDIER, ibid., No. 129. — 3) R. WINDISCH, Landw. Versuchstat., Bd. LIV, p. 283 (1901). Über die Wirkung von Kalksalzen vgl. H. COUPIN, Compt. rend., Tome CXXX, p. 791 (1900); H. DEETJEN, Berl. klin. Wochenschr., 1904, No. 16. — 4) A. BAUMANN, ibid., Bd. XXXI, p. 1 (1884); NOBBE, BÄSSLER u. WILL, ibid., Bd. XXX, Heft 5 u. 6 (1884). Auch KÖNIG, Biedermanns Centr., 1879, p. 564. — 5) F. DIENERT, Compt. rend., Tome CXXXVI, p. 707 (1903). — 6) Über Kadmiumwirkungen: MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 1893, Bd. I, p. 572; KNOP, l. c. (1885). — 7) AUFRECHT, Bot. Centr., Bd. LXXXVII, p. 113 (1901). Für Phanerogamen: Y. YAMANO, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. VI, p. 429 (1905). — 8) DROSSBACH, Centr. Bakt. (I), Bd. XXI, p. 57 (1898). — 9) BOKORNY, Chem.-Ztg., Bd. XVIII, p. 89 (1894). — 10) K. ASO, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. VI, p. 143 (1904). — 11) A. MAYER, Journ. f. Landwirtsch., Bd. XL, p. 19 (1892). Ferner GRIFFITHS, Chem. Centr., 1884, No. 6, 26; für $FeSO_4$ schon EINHOF, Ann. de chim., Tome LV, p. 309 (1805). — 12) S. SUZUKI, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. V, p. 203, 517 (1903). — 13) KNOP, Ber. sächs. Ges. Leipzig, Bd. XXXV, p. 39 (1885).

in größeren Dosen. LOEW und KOZAI[1]) beobachteten bei Prodigiosus, nicht aber bei anderen Bakterien eine stimulierende Wirkung sehr kleiner Dosen von Ferrocyan. Die Reizwirkungen, welche das Wachstum von Phanerogamen durch kleine Konzentrationen von Mn-Ionen erfährt, hat LOEW in Gemeinschaft mit SAWA, ASO und NAGAOKA[2]) überzeugend dargetan. Seiner Hypothese, daß die Mn-Salze durch Förderung der Oxydaseneffekte wirken, indem die Oxydasen die Bestimmung haben, schädliche Stoffwechselprodukte „Ermüdungsstoffe" aus dem Wege zu räumen, vermag ich mich allerdings aus mehreren Gründen nicht anzuschließen. Daß das Nickel-Ion schon in kleinen Konzentrationen sehr giftig wirkt, hat sich allgemein ergeben. Für Phanerogamen sind Wasserkulturversuche von HASELHOFF[3]) vorhanden. Für Pilze wurden die einschlägigen Erfahrungen bereits diskutiert. Auch das Kobalt wirkt nach HASELHOFF[4]) schon in sehr kleinen Gaben recht schädlich. Die stimulierenden Wirkungen kleiner Ni- oder Co-Salzmengen auf das Wachstum von Phanerogamen sind nach NAKAMURA[5]) unbedeutend. Über die Wirkungen von Chromverbindungen hat besonders COUPIN[6]) eingehend berichtet. Bei den Metallen der Eisengruppe treten die speziellen Giftwirkungen der Ionen aber noch viel mehr in den Hintergrund als wie bei den zweiwertigen Kationen aus der Kupfergruppe. Wie toxisch das Cu-Ion selbst ist, geht schon aus den vielen oben angeführten Befunden hervor. Hinzugefügt sei, daß COUPIN[7]) für Getreidepflänzchen in Wasserkultur letalen Effekt konstatierte, als er für je 100 ccm Nährlösung hinzufügte 0,004875 g $CuBr_2$, 0,00050 $CuCl_2$, 0,005555 $CuSO_4$, 0,005714 Cu-Acetat oder 0,006102 $Cu(NO_3)_2$. Hier tritt der ausschlaggebende Einfluß des Kations genügend deutlich hervor. Auch die Resistenz von Pilzen, in erster Linie von Penicilliumarten, gegen Kupferwirkung wurde in ihrer Bedeutung bereits eingehend gewürdigt[8]). Die stimulierende Wirkung kleiner Cu-Dosen auf Aspergillus hat RENARD[9]) als „Chemauxesis" beschrieben. Nach HATTORI[10]) wirken am meisten auf das Wachstum von Aspergillus und Penicillium stimulierend Dosen von 0,004 Proz. respektive 0,008 Proz. $CuSO_4$. Praktisch haben die Kupferwirkungen eine besondere Bedeutung erlangt, seit MILLARDET[11]) in einem Besprengen der Blätter verschiedener Kulturpflanzen mit einer Mischung von Kupfervitriol und Ätzkalk (120 Liter Wasser, 8 kg $CuSO_4$, 15 kg Kalk) ein Mittel zur erfolgreichen Bekämpfung zahlreicher gefährlicher parasitischer Pilze aufgefunden hat. Gegenwärtig wird die

1) O. LOEW u. Y. KOZAI, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. V, p. 137 (1903). — 2) O. LOEW, Flora, Bd. XCI, p. 264 (1902); LOEW u. SAWA, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. V, p. 161 (1902); ASO, ibid., p. 177; NAGAOKA, ibid., p. 467. In diesen Arbeiten ist auch die frühere Lit. zitiert; O. LOEW, ibid., Vol. VI, p. 161 (1904); J. GÖSSL, Beihefte Bot. Centr., Bd. XVIII (1), p. 119 (1904). — 3) F. HASELHOFF, Landw. Jahrb., Bd. XXII, p. 862 (1893). — 4) HASELHOFF, ibid. Bd. XXIV, p. 959 (1895). — 5) M. NAKAMURA, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. VI. p. 147 (1904). — 6) H. COUPIN, Compt. rend., Tome CXXVII, p. 977 (1898); POZZI-ESCOT, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 350. — 7) COUPIN, ibid., p. 400. Über toxische und letale Cu-Dosis auch MIYAJIMA, Just bot. Jahresber., 1898, Bd. II. p. 187. — 8) Über Penicillium in konzentrierten Kupfersalzlösungen vgl. J. SACCARDO, Just bot. Jahresber., 1896, Bd. I, p. 262; DE SEYNES, Bull. soc. bot. France, 1895, Tome I, p. 451; TRABUT, ibid., Tome XLII, p. 1 (1895); R. DUBOIS, Compt. rend., Tome CXI, p. 655 (1890). — 9) LE RENARD, Journ. de Bot., Vol. XVI. p. 97 (1902). — 10) H. HATTORI, Journ. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo, Vol. XV. P. 3, p. 371 (1901); Bot. Centr., Bd. LXXX, p. 171 (1899). — 11) MILLARDET u. GAYON, Just. bot. Jahresber., 1886, Bd. I, p. 81. Über die Verwertung der Bordeauxbrühe vgl. den trefflichen Aufsatz von R. ADERHOLD, Jahresber. Vereinig. angew. Botan., Bd. I, p. 12 (1903).

„Bordeauxbrühe" meist viel verdünnter angewendet: 2 kg $CuSO_4$, 2 kg gebrannter Kalk auf 100 Liter Wasser. Über die Art der Wirkung wurden die verschiedenartigsten theoretischen Ansichten geäußert. Bei der außerordentlich großen Wirksamkeit des Cu-Ions möchte ich mit MILLARDET bereits die sehr geringen Mengen von $Cu(OH)_2$, welche aus der Bordeauxbrühe in dem etwas CO_2-haltigen Regen- oder Tauwasser in Lösung gehen können, für hinreichend erklären, um die fungizide Wirkung durch Aufnahme von Cu in die Pilzsporen, besonders in den ersten Stadien deren Keimung herbeizuführen [1]). Auch mag die von CLARK [2]) zuerst begründete Meinung, daß sehr geringe Mengen aus den Pilzzellen und den Blättern selbst exosmosierende Substanzen durch Bildung komplexer Ionen $Cu(OH)_2$ lösen, einigermaßen zutreffen, da BAIN [3]) konstatierte, daß Spirogyrafäden in den Wassertropfen von Cu bespritzten Blättern abstarben. Wenigstens für die Aufnahme des Cu in die Blätter lassen sich die Belege beibringen, was in der Tat von TSCHIRCH, PICHI, POLLACCI [4]) nachgewiesen wurde; es fehlt allerdings nicht an Forschern, welchen, wie FRANK und KRÜGER [5]), die Auffindung von Cu in den Blattzellen mißlang. Die auffallende Kräftigung der Blattentwicklung nach Cu-Darreichung, der höhere Chlorophyllgehalt sind wohl allen Forschern aufgefallen; BAYER [6]) fand die Palissadenzellen gekupferter Blätter länger und schmäler, das Schwammparenchym mit kleineren Intercellularen versehen. Augenscheinlich handelt es sich um chemische Reizerfolge durch die Cu-Darreichung. Daß der geringe Eisengehalt der Handelswaren von $CuSO_4$ und Ca(OH) hierbei in Betracht kommt, als hauptsächlicher Faktor [7]), ist eine wenig wahrscheinliche und nicht kritisch genug belegte Vermutung. Die von RUMM [8]) aufgestellte Hypothese eines ohne Cu-Aufnahme zustandekommenden chemotaktischen Reizes, und die noch phantastischeren Ansichten von ZUCKER [9]) sind gänzlich haltlos. Übrigens hat LAURENT [10]) nachgewiesen, daß eine Immunisierung durch irgend eine innere Cu-Wirkung gegen die parasitischen Pilze nicht stattfindet, sondern nur die direkte Cu-Aufnahme eine Rolle spielen kann. Es werden ferner zur Bekämpfung der Ustilagoarten die Getreidekörner mit $CuSO_4$-Lösung behandelt. DEMOUSSY [11]) fand, daß diese Methode die Keimung in keiner Weise schädigt. Die Erfahrungen über Kupferbehandlung der Blätter haben auch die Cu-Aufnahme durch die Wurzeln aus dem Boden in den Vordergrund allgemeineren Interesses gerückt. Kupferhaltige Abwässer schaden den Kulturen und Wiesen nach mehrfachen Beobachtungen [12]) unter Umständen

---

1) Vgl. auch W. RUHLAND, Arbeit. biol. Abt. kais. Gesundheitsamt, 1904, Bd. IV, p. 157. Die Versuche von RUMM (Beitr. wiss. Bot., Bd. I, p. 81) können wohl kaum die Unwirksamkeit der Cu-Brühe auf Uredineensporen hinreichend sicher beweisen, ebensowenig auch die Versuche von FRANK u. KRÜGER. — 2) CLARK, Bot. Gaz., 1902, p. 26. — 3) S. BAIN, Bull. Agric. Exp. Stat. Tenessee, Vol. XII, p. 21 (1902). — 4) A. TSCHIRCH, Das Kupfer, 1893; P. PICHI, Nuov. giorn. bot. Ital., Vol. XXIII, p. 361 (1891); E. POLLACCI, Just bot. Jahresber., 1888, Bd. I, p. 14; SESTINI, ibid., 1893, Bd. I, p. 296. — 5) B. FRANK u. KRÜGER, Ber. bot. Ges., 1894, Heft 1. — 6) BAYER, Pflanzenphysiol. Bedeutung d. Cu, Königsberg 1902. Über die anatom. Änderungen auch FRANK, Biederm. Centr., Bd. XXIII, p. 759 (1894). — 7) Hierüber besonders R. ADERHOLD, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 257 (1899). — 8) C. RUMM, Ber. bot. Ges., Bd. XI, p. 79, 445 (1893). — 9) A. ZUCKER, Apothek.-Ztg., Bd. XLII, p. 378 (1897). Die interessanten Ausführungen von R. SCHANDER, Landw. Jahrb., 1904, Bd. XXXIII, p. 517 treffen kaum den Kernpunkt der Frage. — 10) E. LAURENT, Compt. rend., Tome CXXXV, p. 1040 (1902). — 11) E. DEMOUSSY, Ann. agronom., 1901, p. 257. — 12) Vgl. hierzu E. HASELHOFF, Landw. Jahrb., Bd. XXI, p. 263 (1892); K. B. LEHMANN, München. med. Wochenschr., Bd. XLIX, p. 340 (1902).

beträchtlich. Für Vitis wurden wegen der großen praktischen Bedeutung einige besondere Arbeiten über die Aufnahme des Cu aus dem Boden ausgeführt[1]). Bei größeren Konzentrationen treten schon am Wurzelsystem selbst Wachstumshemmungen zutage. Zu untersuchen wäre noch, ob (wie einige Beobachtungen vermuten lassen) unter Umständen, ähnlich wie es PULST bei Penicillium nachwies, die Wurzeln das Kupfer nicht oder nur sehr wenig aufnehmen. SLOWTZOFF[2]) hat gezeigt, daß die Cu-Speicherung in der Tierleber auf Bildung von Nuklein-Cu-Verbindungen beruht. Möglicherweise spielen ähnliche Dinge bei der Cu-Aufnahme der Pflanzen mit, was noch zu untersuchen wäre. Cu in Zellkernen nachzuweisen, ist bisher nicht gelungen.

Über die Gifteinwirkungen von Blei haben NOBBE[3]) und KNOP[4]) berichtet. Sie sind jedenfalls viel geringer als diejenigen des Kupfers. Hingegen ist das Hg-Ion, wie bekannt, äußerst giftig. Quecksilberdampf wirkt schon in großen Verdünnungen toxisch, worüber DAFERT[5]) in neuerer Zeit experimentelle Untersuchungen angestellt hat. Quecksilberchlorid hemmt nach STEVENS die Keimung von Pilzsporen schon bei $\frac{1}{25600}$ normal, doch nicht bei allen Pilzen mit demselben Grenzwerte. Nach HARRINGTON und WALKER[6]) differieren aber auch die Bakterienarten, selbst verschiedene Kulturen derselben Art in ihrem toxischen Grenzwert für Sublimat. KRÖNIG und PAUL[7]) haben, wie schon erwähnt, gezeigt, wie die Hg-Salze nach Maßgabe ihres Dissoziationsgrades wirken, und daß man durch Zusatz eines Neutralsalzes, welches dasselbe Anion wie das Hg-Salz enthält, sowohl die Dissoziation wie die Giftwirkung herabdrückt. Diese Regel soll allerdings nach CLARK[8]) bei sehr geringem NaCl-Zusatz zu $HgCl_2$-Lösung nicht gelten, sondern es soll eine Steigerung der Giftwirkung stattfinden. Das Silber-Ion ist ebenfalls außerordentlich wirksam. Nach JOUSSET[9]) soll das Wachstum von Aspergillus niger bereits durch $AgNO_3$ in einer Verdünnung von 1 zu 10 Milliarden hemmend wirken. Auch das Thallium-Ion ist, wie KNOP l. c. fand, sehr giftig.

Über die toxischen Eigenschaften einer Reihe von Edelmetallen hat COUPIN[10]) berichtet (Gold, Platin, Palladium), ferner auch über Uranwirkungen. Daß Uranverbindungen giftig sind, hat sodann O. LOEW[11]) nachgewiesen; in sehr kleinen Konzentrationen scheint Uranylnitrat stimulierende Wirkung auf das Wachstum zu entfalten. KNOP[12]) hatte keinen Effekt von Urandarreichung gesehen, hingegen wohl Giftwirkungen durch molybdänsaure Salze und durch Phosphor-Wolframsäure, Verbindungen, die bekanntlich Eiweißstoffe intensiv fällen. Thorium- und Zirkoniumverbindungen haben relativ wenig giftige Eigenschaften. DROSSBACH[13]) sah hierdurch erst in höheren Konzentrationen Hemmung von Bakterienwachstum eintreten; BOKORNY[14]) bezeichnet Thoriumverbindungen als für

---

1) Vgl. VIALA, Rev. viticulture, 1894, No. 3; BERLESE u. SOSTEGNI, Bot. Centr., Bd. LXIII, p. 270 (1895); BAYER, l. c. Für andere Pflanzen: R. OTTO, Zeitschr. Pflanzenkrankh., Bd. III, Heft 6, p. 322 (1893); TSCHIRCH, Zeitschr. österr. Apothek.-Ver., Bd. XLVIII, p. 831 (1894). — 2) B. SLOWTZOFF, Hofmeisters Beitr. chem. Physiol., Bd. II, p. 307 (1902). — 3) NOBBE, BÄSSLER u. WILL, Landw. Versuchstat., Bd. XXX, p. 381 (1884). — 4) KNOP, l. c. (1885). — 5) F. DAFERT. Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., 1901, p. 1. Alte Angaben schon bei DEIMAN, PAATS, TROOSTWICK, Ann. de Chim., Tome XXII, p. 123 (1797). — 6) HARRINGTON u. WALKER, Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 1867. — 7) B. KRÖNIG u. TH. PAUL, Zeitschr. Hyg., Bd. XXIII, p. 1 (1897). — 8) J. F. CLARK, Journ. physic. Chem., Vol. V, p. 289 (1901). — 9) P. JOUSSET, Compt. rend. soc. biol., Tome LV, p. 942 (1903). — 10) COUPIN, ibid., Tome LIII, p. 489, 509, 534, 541, 569 (1901). — 11) O. LOEW, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. V, p. 173 (1903). — 12) KNOP, l. c. (1885). — 13) G. P. DROSSBACH, Centr. Bakt. (I), Bd. XXI, p. 57 (1898). — 14) TH. BOKORNY, Chem.-Ztg., Bd. XVIII, p. 89 (1894).

Algen überhaupt ungiftig, sah aber auch durch wolframsaures Natron keine starken toxischen Effekte auftreten. Thoriumnitrat fand übrigens auch ASO [1]) für Phanerogamen höchstens von geringer stimulierender Wirkung auf das Wachstum. Über die Reizwirkungen durch die Kationen des Zinns und seiner Verwandten fehlen eingehendere Beobachtungen. Für Vanadinverbindungen wurden schon von KNOP Giftwirkungen festgestellt. Stimulierende Reizerfolge für das Wachstum konnten neuere Versuche von SUZUKI [2]) für Vanadinsulfat nicht konstatieren. Für das Antimon läßt sich nachweisen, daß die dreiwertigen Sb-Kationen giftiger sind, als das Sb-haltige komplexe Anion der Antimonylweinsäure (Brechweinstein). Die Wirkung von verschiedenen Wismutsalzen auf Bakterienwachstum wurde von MAASSEN und PAWLOW [3]) untersucht. KOCH [4]) fand die bakterizide Wirkung des kolloidalen Wismutoxydes stärker, als jene des basischen Wismutnitrates.

An Wismut und Antimon schließen sich die Elemente der Arsengruppe an, welche bereits in den Anionen von Salzen erscheinen. Das Arsen selbst ist namentlich als Anion der arsenigen Säure schon lange Zeit als für pflanzliches Protoplasma toxisch und als wachstumshemmend bekannt. Nach WEHMER [5]) werden Bakterien durch 1—2 Proz. Natriumarsenit in ihrem Wachstum gehemmt, jedoch nicht getötet. Auch Wachstum und Vermehrung der Hefe wird bei 1 Proz. Arsenitzusatz gehemmt; die Gärtätigkeit hingegen ist widerstandsfähiger, und selbst bei der 10-fachen As-Konzentration noch nicht ganz erloschen. Stimulierende Effekte durch kleine Arsenitdosen wurden bei Aspergillus niger beobachtet [ORLOWSKI [6])]; dieser Pilz akkommodiert sich auch arsenhaltigem Nährsubstrat. Algen sind nach LOEWS [7]) Versuchen ebenfalls gegen Arsen recht widerstandsfähig; 1 $^0/_{00}$ Kaliumarsenat in Brunnenwasser gelöst entfaltete in den Versuchen LOEWS keinen merklichen Effekt auf das Gedeihen von Algen. Diese Widerstandsfähigkeit war wohl an dem Zustandekommen der Ansicht BOUILHACS [8]) mitbeteiligt, daß die Arsensäure bei Algen an Stelle der Phosphorsäure im Stoffwechsel funktionieren könne. Auf die Widerlegung dieser Hypothese wurde bereits mehrfach eingegangen. Die Einwirkung von arsenigsauren Salzen auf Samen und deren Keimung wurde von HECKEL [9]) studiert. Über die Aufnahme von Arsenverbindungen durch die Wurzeln höherer Pflanzen und die hierdurch bedingten Effekte verdanken wir besonders NOBBE, BÄSSLER und WILL [10]) eingehende Feststellungen. Es genügt, arsenigsaures Salz nur 10 Minuten lang in einer Verdünnung von 1 zu 1 Million darzureichen, um bei vielen Versuchspflanzen die schwersten Wachstumshemmungen hervorzurufen. Arsensaures Kali ist hingegen nach KNOP [11]) für Mais-Wasserkulturen noch in Konzentrationen von 50 mg pro Liter nicht schädlich. STOKLASA [12]) bezeichnet als hemmenden Grenzwert für As_2O_3 $^1/_{100000}$ Mol pro Liter, für As_2O_5 das 100fache

1) S. Anm. 10, p. 909. — 2) S. SUZUKI, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. V, p. 513 (1903). Wirkung von Vanadinsäure auf Bakterien: BOKORNY, Chem.-Ztg., Bd. XXVIII, p. 596 (1904). — 3) W. MAASSEN u. PAWLOW, Just bot. Jahresber., 1887, Bd. I, p. 116. — 4) E. KOCH, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXV, p. 640 (1904). — 5) C. WEHMER, Chem.-Ztg., 1899, No. 16; Zeitschr. Spiritusindustr., 1901, No. 14. — 6) S. F. ORLOWSKI, Centr. Bakt. (II), Bd. XII, p. 136 (1904). — 7) O. LOEW, Pflüg. Arch., Bd. XXXII, p. 111 (1883). — 8) R. BOUILHAC, Compt. rend., Tome CXIX, p. 929 (1894). — 9) E. HECKEL, Compt. rend., Tome LXXX, p. 1170 (1875). — 10) NOBBE, BÄSSLER u. WILL, Landw. Versuchstat., Bd. XXX, p. 381 (1884). — 11) KNOP, l. c. (1885). — 12) STOKLASA, Zeitschr. landw. Versuchswes. Österr., Bd. I, p. 155 (1898).

dieses Wertes. Wird das Arsenit durch die Wurzeln dargereicht, so zeigen sich schon an den Wurzeln selbst die ersten Effekte der Intoxikation. Doch sollen nach STOKLASA chlorophyllhaltige Zellen in den Chloroplasten besonders leicht As-Wirkung zeigen.

Phosphor wurde in seinen Giftwirkungen bisher nur von BOKORNY[1]) für Algen und niedere Tiere untersucht. Als hemmend darf eine wässerige Phosphorlösung in der Konzentration von 1 : 20 000 angesehen werden; die 4fache Konzentration tötet in kurzer Zeit ab. Nach KNOP[2]) werden auch durch unterphosphorige Säure Hemmungseffekte hervorgerufen, und diese Säure vermag für H_3PO_4 im Stoffwechsel nicht einzutreten. LOEW[3]) hält die Metaphosphorsäure, unterphosphorige Säure und phosphorige Säure für ebenso ungiftig, wie die Orthophosphorsäure.

Unter den Stickstoffverbindungen finden sich neben den wichtigen Nährstoffen NH_4^+ und NO_3^- eine Reihe intensive Reizwirkungen auslösender Giftstoffe. Von den O-Verbindungen des Stickstoffes ist Stickoxyd eine sehr stark toxische Substanz. Das Stickstoffoxydul N_2O hingegen ist nach DETMERS[4]) Erfahrungen für höhere Pflanzen nicht stark hemmend wirksam. Nach FRANKLAND[5]) wird das Wachstum von Bakterien durch Stickstoffoxydul gleichfalls gehemmt, ohne daß tödliche Wirkungen in kürzerer Zeit hervortreten. Für höhere Konzentrationen von freier salpetriger Säure dürften nach den Erfahrungen von MOLISCH[6]) die meisten höheren Gewächse empfindlich sein, und zwar gilt dies auch für ihre Salze. Für Hefe fand LAURENT[7]) ebenfalls Nitrite schädlich. Für Algen hingegen sind nach LOEW[8]) die Nitrite nicht sehr giftig; 0,1 Proz. $NaNO_2$ erwies sich für Spirogyra gar nicht, für Diatomeen erst nach einigen Tagen schädlich, 1 Proz. $NaNO_2$ tötet Diatomeen und Protozoen sehr rasch, während Spirogyren nach 3—4 Tagen Granulationserscheinungen in den Zellen zeigen. Daß für Nitrobacter die Nitrite als wichtigstes Mittel zur Beschaffung von Betriebsenergie fungieren, sei dem gegenübergestellt. Wahrscheinlich ist die Empfindlichkeit gegen Nitritvergiftung bei den Pflanzen verschieden groß. Doch dürften sehr kleine Nitritmengen auch Phanerogamen nicht schädigen, und manches spricht dafür, daß Spuren von Nitriten im pflanzlichen Stoffwechsel aus Nitraten hervorgehen (vgl. p. 208). Hydroxylaminsalze sind nach den Erfahrungen von V. MEYER und E. SCHULZE[9]), sowie von LOEW[10]) intensiv giftig: LOEW erklärt die Giftwirkung durch eine Wirkung auf Aldehyde. Ebenso wirkt auch Hydrazin nach LOEWs Feststellungen[11]) in seinen Salzen giftig. Von den substituierten Hydrazinen fand ich das Methylhydrazin für Aspergillus unter gewissen Kulturbedingungen ungiftig und ausnützbar[12]); ob nun hier durch den Zusatz von Zucker ein Hydrazon entsteht oder nicht, jedenfalls ist es manchen Pflanzen, entgegen der allgemeinen Ansicht von LOEW über die Giftigkeit der Hydrazingruppe, möglich, unter Umständen Hydrazinverbindungen zu ihrer Ernährung auszunutzen. Azoimid N_3H oder Stickstoffwasserstoffsäure ist nach LOEW[13]) stark toxisch, 0,1-

1) BOKORNY, Chem.-Ztg., 1896, No. 103. — 2) W. KNOP, Ber. landw. Instit. Leipzig, 1881. — 3) O. LOEW, System d. Giftwirk., p. 125. — 4) W. DETMER, Sitz.-Ber. Jenaisch. Ges. Naturwiss., 1. Juli 1881. Auch W. SIGMUND, Jahresber. Realschule Prag, Kleinseite 1896, p. 11. — 5) P. FRANKLAND, Proc. Roy. Soc. London, Vol. XLV, p. 292 (1889). — 6) H. MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. XCV (1), p. 221 (1887). — 7) E. LAURENT, Ann. Inst. Pasteur, Tome IV, No. 11 (1890). — 8) O. LOEW, l. c. p. 109. — 9) V. MEYER u. E. SCHULZE, Ber. chem. Ges., Bd. XVII, No. 11 (1884). — 10) O. LOEW, Pflüg. Arch., Bd. XXXV, p. 509 (1884). Auch KNOP, l. c., 1885; LUTZ, Bot. Centr., Bd. LXXXVIII, p. 166 (1901). — 11) O. LOEW, Ber. chem. Ges., Bd. XXIII, p. 3203 (1890). — 12) CZAPEK, Hofmeist. Beitr. chem. Physiol., Bd. III, p. 48 (1903); O. LOEW, ibid., Bd. IV, p. 247 (1904). — 13) O. LOEW, System d. Giftwirk., p. 112.

proz. Lösung tötet Diatomeen und Fadenalgen langsam ab; durch 0,05-proz. Lösung werden Schimmelpilze, Hefe und Fäulnisbakterien in ihrem Wachstum gehemmt. Phanerogamen sind gegen NaN_3 noch empfindlicher als Algen. Sulfaminsäure $NH_2 \cdot SO_3H$ (Amidosulfonsäure) ist in ihren Salzen nach LOEW[1]) schwach toxisch. Amido-tetrazotsäure $NH_2—C—NH—NH \cdot N$ ist nach BOKORNY[2]) ebenfalls mäßig stark giftig.

Von Giftwirkungen des Schwefels ist der fungizide Effekt des Aufstreuens von Schwefelblumen auf Blätter, wie es zur Bekämpfung des Oidium Tuckeri des Weinstockes mit Erfolg vorgenommen wird, von praktischer Bedeutung. Die meist vertretene Annahme[3]), daß hierbei die kleine, durch die langsame Oxydation des Schwefels entstehende Menge von SO_2 beteiligt ist, hat manches für sich; es kann aber auch die Möglichkeit nicht in Abrede gestellt werden, daß kleine Mengen Schwefelwasserstoff an der Wirkung Anteil haben. Schwefelpulver, in Wasser gekocht, geht zum Teil in H_2S über. Auch besitzen Eiweißsubstanzen, wie HEFFTER und HAUSMANN[4]) gezeigt haben, die Fähigkeit, Schwefel zu H_2S zu reduzieren, was mit fermentativen Prozessen (Reduktasen) sicher nichts zu tun hat. Gegen Schwefelwasserstoff sind die Pflanzen sehr verschieden empfindlich; während die Beggiatoen und andere Bakterien relativ viel H_2S ertragen, die Beggiatoen sogar, wie WINOGRADSKY gezeigt hat, den H_2S als Atmungsmaterial benutzen (p. 412), sind schon unter den Bakterien Formen, welche leicht durch Schwefelwasserstoff geschädigt werden. Höheren Pflanzen ist H_2S sehr giftig. Ebenso ist Schwefeldioxyd ein heftiges Gift, welches aber allgemein in kleinen Konzentrationen schädigt. LINOSSIER[5]) bewies für verschiedene Hefen und Schimmelpilze, daß sehr kleine Dosen der von Wasser absorbierten schwefligen Säure zur Tötung ausreichend sind. Am widerstandsfähigsten war der Soorpilz. Nach FERNBACHER[6]) reichen zur Tötung von Brauereihefen 8 mg SO_2 pro 100 ccm meistens aus. Auch MÜLLER-THURGAU[7]) hat über die Giftwirkung von SO_2 auf Hefen gearbeitet. LOEW aber fand für Wasserbakterien und Flagellaten, sowohl von schweflig-sauren Salzen wie von Thiosulfaten, erst Konzentrationen von 1 Proz. an schädlich. Es scheint, als ob die freie schweflige Säure intensivere Wirkungen entfalten würde. Bei höheren Pflanzen sind SO_2-Schädigungen von großer praktischer Bedeutung, da die Beschädigungen von Waldbeständen und Kulturen durch Hüttenrauch zum großen Teil durch SO_2 bedingt sind. Näher auf die Rauchschäden einzugehen, ist hier nicht der Ort[8]). WIELER[9]) hat die Einwirkung der gasförmigen SO_2 auf Pflanzen in sorgfältigen Versuchen eingehend einem botanischen Studium unterzogen. Als NEGAMI[10]) in Wasserkulturen 1 Proz. Natriumsulfitlösung darreichte, konnte gar keine Schädigung beobachtet werden, weil offenbar die Oxydation zu Schwefelsäure ungestört vor sich ging. Die doppelte Konzentration hingegen bewirkte bereits vielfach Hemmungserscheinungen. Die Persulfate haben sich allgemein als Gifte erwiesen. SAWA[11]) beobachtete

1) LOEW, Journ. Coll. Scienc. Tokyo, 1896, p. 273. — 2) BOKORNY, Centr. Bakt. (II), Bd. IX, p. 932 (1902). — 3) Vgl. hierzu z. B. A. B. FRANK, Pflanzenkrankheiten (1896), Bd. II, p. 257. — 4) HEFFTER u. HAUSMANN, Hofmeist. Beitr. chem. Physiol., Bd. V, p. 213 (1904). — 5) G. LINOSSIER, Ann. Inst. Pasteur, Tome V, p. 370 (1891). — 6) J. FERNBACHER, Chem. Centr., 1902, Bd. I, p. 488. — 7) MÜLLER-THURGAU, Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 788 (1899). — 8) Vgl. hierzu besonders E. HASELHOFF u. LINDAU, Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch, Berl. 1903. HASELHOFF u. E. GÖSSEL, Ztschr. Pflanzenkrankh., Bd. XIV, p. 193 (1904). — 9) A. WIELER, Ber. bot. Ges., Bd. XX, p. 556 (1902). — 10) K. NEGAMI, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. III, p. 259 (1897). — 11) S. SAWA, ibid., Bd. IV, p. 415 (1902).

in Wasserkulturen von Cucurbita selbst durch 0,01 Proz. Kaliumpersulfat ausgeprägte Reizerfolge auf das Wachstum im Sinne einer Hemmung. Unterschwefelsäure (Dithionsäure) $H_2S_2O_6$ erzeugt nach KNOP[1]) ebenfalls Wachstumsstörungen und kann von Pflanzen in Wasserkultur an Stelle der Schwefelsäure nicht ausgenutzt werden.

Selenige Säure wie Selensäure ist für Bakterien, Pilze, Algen und höhere Pflanzen stark giftig [KNOP, CZAPEK und WEIL, BOKORNY[2])]. Viel weniger toxisch wurde Tellursäure und tellurige Säure gefunden. BOKORNY erklärt die Tellursäure als geradezu ungiftig für Algen.

Der Sauerstoff in seiner Modifikation O_3 als Ozon übt, wie vielfach festgestellt ist, kräftige hemmende Reizwirkungen auf das Wachstum von niederen und höheren Pflanzen aus, und tötet in geringen Konzentrationen ziemlich rasch. Für die Wirkung des Ozons auf Bakterien haben dies unter anderen SZPILMAN, WYSSOKOWITSCH, RANSOME und FOULERTON[3]) bewiesen; die hemmenden Wirkungen auf das Wachstum von Phanerogamenkeimlingen wurden von SIGMUND[4]) untersucht. Stimulierende Erfolge durch kleine Ozongaben sind bisher nicht bekannt geworden. Wasserstoffperoxyd reiht sich als kräftig hemmend wirkendes Agens hier an[5]). Wodurch diese Substanzen in erster Linie toxisch wirken, ist derzeit nicht sicher bekannt.

Die freien Halogene: Chlor, Jod, Brom, Fluor sind noch in außerordentlich starken Verdünnungen heftige Gifte. Schon HUMBOLDT[6]) untersuchte die Einwirkung von Chlorwasser auf keimende Samen, und gab an, daß Einquellen der Samen in Chlorwasser die Keimung beschleunige; dies wurde später bestritten. NOBBE[7]) zeigte, daß schon verdünntes Chlorwasser die Keimung gänzlich verhindert. Kleine Mengen von Chlorgas (die vielleicht auch beim Entstehen von Rauchschäden eine Rolle spielen) wirken in der Luft außerordentlich leicht schädlich. Ebenso leicht töten Jod- und Bromdämpfe. Reines Fluorgas ist toxikologisch kaum geprüft, wirkt aber wohl unzweifelhaft außerordentlich stark tödlich auf Organismen ein. Ob die Meinung von BLENGINI[8]), daß die Keimung von Samen durch Zusatz von etwas Jod oder Brom beschleunigt würde, zutrifft, ist nicht nachuntersucht. Da jedoch sehr leicht im Licht eine Spur JH oder BrH entsteht und die Jodide wie Bromide stimulierend wirken, so ist dieses Versuchsresultat ziemlich glaubhaft. Nach FISCHER und PROSKAUER sterben Bakterien durch 0,3 Proz. Cl in 3 Stunden, durch 0,04 Proz. Cl in 24 Stunden; durch 0,03 Proz. Brom in 2 Stunden, durch 0,002 Proz. Brom in 24 Stunden. Fast ebenso giftig wie die Elemente selbst sind wohl auch die Salze, d. h. die Anionen der unterchlorigen Säure ClO^- und unterbromigen Säure BrO^-, da aus diesen Säuren sehr leicht Cl und Br entsteht. Hingegen ist das Anion der Chlorsäure ClO_3^- so gut wie ungiftig, und die Anwendung des chlorsauren Kali als Antiseptikum

1) W. KNOP, Ber. landw. Instit. Leipzig, 1881. — 2) KNOP, l. c., 1885; CZAPEK u. WEIL, Arch. exper. Pathol. (1893); TH. BOKORNY, Chem.-Ztg., 1893, p. 1598; 1894, p. 89; SCHEURLEN, Zeitschr. Hyg., Bd. XXXIII, p. 135 (1900); A. KLETT, ibid., p. 137; B. GOSIO, Atti Accad. Lincei (5), Vol. XIII, I, p. 422 u. 642 (1904). — 3) J. SZPILMAN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. IV, p. 350 (1880); WYSSOKOWITSCH, Koch Jahresber. Gärungsorganism., 1890, p. 45; Chem. Centr., 1891, Bd. I, p. 37; A. RANSOME u. FOULERTON, Centr. Bakt. (I), Bd. XXIX, p. 900 (1901). — 4) W. SIGMUND, Programm Staatsrealschule Prag Kleinseite 1896, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 400 (1905). — 5) Vgl. KÜSTER, Arch. Hyg., Bd. LI (1904). — 6) A. v. HUMBOLDT, Aphorismen a. d. chem. Physiologie, p. 65 (1794). — 7) NOBBE, Handb. d. Samenkunde, p. 256 (1876). Vgl. jedoch R. SPATSCHIL, Österr. bot. Zeitschr., 1904, No. 9. — 8) BLENGINI, Journ. pharm. chim., Tome XXV, p. 28 (1839).

entbehrt jeder wissenschaftlich begründeten Basis. Von der Bromsäure gilt vielleicht Ähnliches. Jodtrichlorid ist nach RIEDEL[1]) ein kräftiges Antiseptikum in 0,1-proz. Lösung. Auch die Perchlorate, d. h. das Anion ClO_4^-, sowie die Perjodate (Anion JO_4^-) sind sehr giftig, was praktisch wichtig ist, da der Chilisalpeter bisweilen schädliche Wirkungen durch seinen Gehalt an Perchlorat entfalten kann [SJOLLEMA, MAERCKER, KRÜGER[2])]; 1 Proz. Perchloratgehalt im Salpeter soll jedoch noch nicht schädliche Wirkungen haben. KRÜGER hat einige charakteristische Krankheitssymptome für die Perchloratvergiftung bei Getreidepflanzen beobachtet. Am meisten sind die Wirkungen der halogenwasserstoffsauren Salze, also des Cl, Br, J, Fl als Anionen studiert worden. Daß Bromkali und Jodkali Wasserkulturpflanzen schädigen, fand schon 1869 KNOP[3]). In neuerer Zeit wurden stimulierende Reizerfolge auf das Wachstum von höheren Pflanzen durch kleine Dosen von J-, Br- und Fluorionen sichergestellt [MAZÉ[4]), SUZUKI[5])]. Es genügt schon, die gequellten Samen für 10 Minuten in 1-proz. NaJ oder NaBr-Lösung einzulegen, um den Erfolg hervorzurufen. Algen und Infusorien ist ionisiertes Jod und Brom nach LOEW (l. c.) ziemlich wenig schädlich; sie vertragen 0,5 Proz. KJ ohne sichtbaren Effekt; Schimmel- und Sproßpilze sogar 1 Proz. KJ, wovon Phanerogamen schon stark gehemmt werden. J^- ist schädlicher als Br^-. Ob Seepflanzen gegen Jodide und Bromide weniger empfindlich sind, als Süßwasser- und Landpflanzen, wäre noch zu prüfen. Während das Chlorion viel seltener Giftwirkungen entfaltet, ist das Fluorion schon in geringen Konzentrationen imstande, starke chemische Reizerfolge auf das Wachstum auszuüben. Nach EFFRONT[6]) vermag Natriumfluorid das Wachstum von Milchsäure bildenden Bakterien noch in einer Verdünnung von 1 : 100 000 zu hemmen, und selbst freie Fluorwasserstoffsäure ist 10—20mal stärker wirksam als Chlorwasserstoffsäure, infolge der spezifischen Giftwirkung des Fl-Ions. Durch 0,1 Proz. Natriumfluorid dürften wohl die meisten Bakterien abgetötet werden[7]). Nach BOKORNY[8]) werden die Alkalifluoride in der Wirkung durch MgFl und $FeFl_3$ noch übertroffen. Bei Hefe kann man, wie EFFRONT[9]) zeigte, eine Gewöhnung an Fluorid durch allmähliche Steigerung der Dosis erreichen, desgleichen auch bei Milchsäuregärungs- und Buttersäuregärungsbakterien. Hefen vertragen schließlich 1 g FlNa pro Liter, etwa 6mal so viel, als die sonst hemmende Dosis. Für Algen beobachtete ONO[10]) Wachstumsstimulation durch 0,00003 Proz. NaFl. Daß bei Phanerogamen analoge Reizerfolge durch sehr kleine NaFl-Mengen erzielbar sind, hat ASO[11]) gezeigt. Auch das Anion der Kieselfluorwasserstoffsäure wirkt, wie ver-

1) O. RIEDEL, Arb. kais. Gesundheitsamt, Bd. II, p. 466 (1887). — 2) SJOLLEMA, Chem.-Ztg., 1896, No. 101; MAERCKER, Illustr. landw. Ztg., 1897, No. 46; J. KRÜGER u. BERJU, Centr. Bakt. (II), Bd. IV, p. 675 (1898). — 3) KNOP, Ber. sächs. Ges. Leipzig, 1869; VOELKER, Journ. Roy. Agric. Soc. London, 1900. — 4) P. MAZÉ, Chem. Centr., 1902, Bd. II, p. 1147. — 5) S. SUZUKI, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. V, p. 199; SUZUKI u. ASO, ibid., p. 473 (1903); K. ASO, ibid., Vol. VI, p. 139 (1904); ASO u. SUZUKI, ibid., p. 160. — 6) J. EFFRONT, Bull. soc. chim. (3), Tome IV, p. 337. — 7) Über Fluoridwirkung auf Bakterien: O. HEWELKE, Deutsche med. Wochenschr., 1890, p. 477; H. TAPPEINER, Arch. exp. Pathol., Bd. XXVII, p. 108 (1890); BOKORNY, Chem. Centr., 1903, Bd. I, p. 656. — 8) BOKORNY, Zeitschr. Spiritusindustr., 1897, 1. April. — 9) EFFRONT, Compt. rend., Tome CXVIII, p. 1420 (1894); E. SOREL, ibid., p. 253; EFFRONT, ibid., Tome CXIX, p. 169 (1894). — 10) ONO, Journ. Coll. Science Tokyo, Vol. XIII (1900). — 11) K. ASO, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. V, p. 187 (1902). Über NaFl-Wirkungen ferner O. LOEW, Flora 1895, p. 330.

schiedene Forscher[1]) beobachteten, ziemlich stark giftig auf niedere und höhere Pflanzen. LOEW sah Algen und Blätter von Elodea, Vallisneria, Trapa natans in 0,2-proz. Natriumfluorid binnen 24 Stunden absterben; der Zellkern von Spirogyra zeigte sich in $^1/_2$ Proz. NaFl bereits nach einer Stunde sichtlich verändert.

Von den Verbindungen des Bors sind kaum andere als die gewöhnlichen borsauren Salze (Tetraborate) mit dem Anion $B_4O_7^{--}$ toxikologisch genauer bekannt. PELIGOT, HOTTER, MOREL[2]) und andere Forscher haben gezeigt, daß schon verdünnte Boraxlösungen hemmende Reizerfolge auf das Wachstum von Phanerogamen entfalten, und freie Borsäure wird bekanntlich in 3—5-proz. Lösungen als gutes Antiseptikum zur Verhinderung des Bakterienwachstums viel verwendet. Nach NAKAMURA[3]) wirken sehr kleine Boraxmengen deutlich stimulierend auf das Wachstum von höheren Pflanzen. Boromannitsäure ist, wie KAHLENBERG und TRUE (l. c.) zeigten, erheblich weniger giftig wie Borsäure, und man setzt daher durch Zufügen von Mannit die Borsäurewirkung bedeutend herab. Auch die Kieselsäure in ihren Salzen hat, wie RAULIN und spätere Forscher fanden, und wie bereits erwähnt worden ist, die Eigenschaften eines stimulierenden Reizmittels. Hemmungen durch Siliciumverbindungen sind aber wohl noch nirgends sichergestellt worden.

§ 8.

Fortsetzung: Wachstumsreize durch Kohlenstoffverbindungen.

Da auch hier im bisherigen Stand der Forschung allgemeinere biochemische Gesichtspunkte sich erst sehr spärlich geltend machen lassen, muß ich mich wie im vorigen Paragraphen auf eine Registrierung der bekannten Einzeltatsachen beschränken.

Kohlenoxyd ist verschiedenfach als wachstumshemmendes Agens sichergestellt worden. Für die Keimung von Samen bewies dies schon CLAUDE BERNARD, der jedoch viel niedrigere Grenzwerte für die Hemmung angibt, als LINOSSIER[4]); dem letztgenannten Forscher zufolge hemmt ein Zusatz von 50 Proz. CO deutlich; das Wachstum ist aber selbst in einer Atmosphäre von 79 Proz. CO + 21 Proz. O_2 noch nicht aufgehoben. FRANKLAND[5]) stellte hemmende Wirkungen von CO auch für das Wachstum von Bakterien (Pyocyaneus, Cholerae) fest.

Die Wirkungen des Kohlenstoffdioxyds auf das Wachstum niederer und höherer Pflanzen wurden seit SAUSSURE von sehr zahlreichen Forschern untersucht. Das vorhandene Material wurde jüngst von CHAPIN[6]) zusammenfassend dargestellt und durch neue Versuche ergänzt, so daß auf diese Arbeit bezüglich der meisten Details verwiesen werden kann. Für die Bakterien ist, wie FRAENKEL[7]) zeigte, CO_2 kein indifferentes Gas, und es werden, obschon es Formen gibt, welche in reiner Kohlen-

1) Literatur: FAKTOR, Chem. Centr., 1889, Bd. I; VIGUERAT, Centr. Bakt., Bd. V, p. 584; W. THOMPSON, Chem. News, Vol. LVI, p. 132 (1887); BERENS, Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 226; K. ASO, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. V, p. 197 (1902). — 2) E. PELIGOT, Compt. rend., Tome LXXXIII, p. 686 (1876); KNOP, l. c., 1885; MOREL, Compt. rend., Tome CXIV, p. 131 (1892). — 3) M. NAKAMURA, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. V, p. 509 (1903). — 4) LINOSSIER, Compt. rend., Tome CVIII, p. 820 (1889). — 5) P. FRANKLAND, Zeitschr. Hyg., Bd. VI, p. 13 (1889). — 6) CHAPIN, Flora 1902, Erg.-Bd. p. 348. Dort die wichtigste Lit. — 7) C. FRAENKEL, Zeitschr. Hyg., Bd. V, p. 332 (1888); FRANKLAND, l. c.

säure ebensogut wie in Luft wachsen, manche Mikroben durch größere Zusätze von CO_2 sehr im Wachstum gehemmt; darunter gehören selbst obligate Anaëroben. Andere Bakterien entwickeln sich nur bei höherer Temperatur in CO_2-Atmosphäre, noch andere schließlich, wie viele pathogene Arten, werden durch CO_2 abgetötet. Schimmelpilzsporen keimen nach CHAPIN und früheren Autoren in CO_2-Atmosphäre (60—90 Proz. CO_2) nicht aus, ohne getötet zu werden. Die Wachstumshemmung bei Pilzhyphen kann bei Mucor schon in einer Atmosphäre mit 38 Proz. CO_2 erfolgen, für Penicillium aber sind 80 Proz. CO_2 nötig. Die Sporenproduktion ist gegen CO_2-reiche Luft etwas empfindlicher als das Längenwachstum. Phanerogamenwurzeln werden bereits durch 5 Proz. CO_2 im Wachstum gehemmt, und durch 25—30 Proz. CO_2 völlig zum Wachstumstillstand gebracht. Für die Keimlingshypokotyle von Sinapis und Trifolium liegt die Reizschwelle für die Wachstumshemmung bei 15 Proz. CO_2. CHAPIN gelang es übrigens nachzuweisen, daß kleine CO_2-Mengen wahrscheinlich als Stimulans für das Längenwachstum wirken, indem der maximale Zuwachs bei 1—2 Proz. CO_2 für höhere Pflanzen gefunden wurde. Daß die Schlafstellung vieler Blätter durch eine „Autonarkose mit CO_2" bedingt ist, wie DUBOIS[1]) meint, ist eine völlig unbewiesene Hypothese.

Die sehr giftige Wirkung der Blausäure auf Pflanzen wurde schon 1827 durch GÖPPERT[2]) eingehend dargelegt und seitdem oft studiert. TOWNSEND[3]) fand, daß eingequellte Samen schon durch geringe Mengen von Cyanwasserstoff bleibend ihre Keimkraft verlieren, während man die Keimung und das Wachstum der jungen Pflanzen beschleunigen kann, indem man Cyanwasserstoffgas auf trockene Samen einwirken läßt und vor dem Einquellen die CNH-Einwirkung abbricht. Nach SCHAER[4]) hemmt CNH in einer Konzentration von 1 : 2000 die Keimung ohne zu töten. LOEW sah Algen in 0,1-proz. Blausäure längere Zeit am Leben bleiben. Das Protoplasma der Droseratentakel stirbt nach DARWIN in CNH 1 : 430 ab. Differenzen in der Empfindlichkeit sind also offenbar bei den verschiedenen pflanzlichen Organismen vorhanden. CALMELS gibt an, daß das Homologon der Blausäure $\left(N\begin{smallmatrix}\diagup C\\ \diagdown H\end{smallmatrix}\right)$: das Methylisocyanid $N\begin{smallmatrix}\diagup C\\ \diagdown CH_3\end{smallmatrix}$, noch giftiger sei als erstere. Auch das Dicyan soll nach LOEW und TSUKAMOTO[5]) stärker auf Pflanzen und niedere Tiere einwirken als Blausäure. Über die Angriffsweise der Blausäure im Organismus läßt sich eine abgeschlossene Theorie noch nicht geben. Da Blausäure auf viele Enzyme hemmend einwirkt, mag man an Wirkungen auf Zellenzyme denken. Allgemeine Untersuchungen über Effekte der Blausäure auf kolloide Eiweißsubstanzen und andere Zellkolloide fehlen noch, obwohl solche Wirkungen gleichfalls denkbar sind. Für den Mechanismus der Wirkung (Oberflächenveränderung der Kolloide) kann die Vergiftung des BREDIGschen Platinsols durch CN-Ionen als Paradigma dienen. LOEW nimmt an, daß die Blausäure auf Aldehydgruppen, das Dicyan auf Amidogruppen durch Substitution einwirkt.

1) R. DUBOIS, Compt. rend. soc. biolog., Tome LIII, p. 956 (1901). — 2) GOEPPERT, De acidi hydrocyan. vi in plant., 1827. — 3) TOWNSEND, Bot. Gaz., Vol. XXXI, p. 241 (1890). — 4) E. SCHAER, Chem. Centr., 1885, p. 826. — 5) O. LOEW u. TSUKAMOTO, Chem. Centr., 1894, Bd. II, p. 159; Bot. Centr., Bd. LXI, p. 343 (1895).

Die komplexen Cyanid-Ionen sind viel weniger toxisch, z. B. Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure, ebenso die Rhodanate. Daß Rhodanammonium im Ackerboden auf die Kulturen schädlich wirkt, wurde mehrfach gezeigt [KÖNIG, KRAUCH, KLIEN [1])]. Daß, wie FERNBACH [2]) angibt, bei Darreichung von Ammoniumrhodanat Aspergillus niger keine Konidien ausbildet, kann auch ich bestätigen. Nitroprussidnatrium ist nur schwach toxisch [3]). Schwefelkohlenstoff ist in Gasform eine sehr toxische Substanz. Nach BOKORNY [4]) können auch Holzpflanzen durch CS_2-Gegenwart im Boden geschädigt werden.

Von den Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe ist an chemischen Reizerfolgen nur eine einzige Tatsache bekannt geworden, nämlich die bereits oben erwähnte Beschleunigung der Sporenkeimung von Aspergillus flavus durch Wasser, welches in Berührung mit Paraffin gestanden war [DUGGAR [5])]. Bei Phycomyces und Penicillium war diese merkwürdige Erscheinung nicht aufzufinden.

Daß die Halogenderivate der Paraffinkohlenwasserstoffe eine außerordentlich starke Wirkung als chemische Reize auf Organismen zu entfalten pflegen, ist eine wichtige und bekannte Tatsache. Die Wirkung nimmt mit der Menge des substituierenden Halogens zu; so bilden Methylchlorid, Bichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff eine Reihe mit aufsteigender Wirkung. Mit Chloroform sind weitaus die meisten Versuche vorgenommen; Wachstum von Bakterien und Schimmelpilzen läßt sich durch Chloroformatmosphäre dauernd verhindern, wovon seit MUNTZ (1874) bei Versuchen über Enzymwirkungen, bei Autolysen, der ausgiebigste Gebrauch gemacht wird. POTTER [6]), welcher angibt, daß Bakterien durch Chloroform im Wachstum nicht gehemmt werden, dürfte wohl Täuschungen unterlegen sein. Phanerogamenwurzeln werden durch eine auf das 10fache verdünnte gesättigte wässerige Chloroformlösung in ihrem Wachstum völlig sistiert, aber nicht getötet. Schon wenig stärkere Konzentrationen wirken letal und viel schwächere bereits merklich hemmend. Daß auch ruhende Samen durch Chloroform getötet werden können, wurde durch SCHMID [7]) bewiesen. Die Widerstandsfähigkeit mancher Samen gegen Chloroform beruht nach diesem Autor nur auf der Undurchlässigkeit der Samenschale. Wird die letztere beseitigt, so tötet Chloroform auch solche Objekte. Auf die Abkürzung der Ruheperiode und die Beschleunigung des Austreibens der Knospen übt Chloroform nach den Feststellungen von JOHANNSEN [8]) dieselbe Wirkung der Narkose aus, wie es vom Äther im folgenden geschildert wird. Von den übrigen Halogenkohlenwasserstoffen ist insbesondere das Jodoform als ein das Wachstum von Mikroben aufhebendes Agens praktisch viel benutzt. Über Bromäthyl, Bromoform sind eingehendere Versuche bei Pflanzen kaum vorgenommen worden. Methylenfluorid wurde in seiner Giftwirkung auf Bakterien von CHABRIÉ [9]) studiert. Die Wirkungsart des Chloroforms und seiner Verwandten auf das Protoplasma ist noch

1) J. KÖNIG, Just bot. Jahresber., 1884, Bd. I, p. 57; KRAUCH, Bot. Centr., Bd. XII, p. 130 (1882); KLIEN, Just bot. Jahresber., 1886, Bd. I, p. 81. — 2) A. FERNBACH, Compt. rend., Tome CXXXV, p. 51 (1902). — 3) R. BAHADUR, Coll. Agric. Tokyo, Vol. VI, p. 177 (1904). — 4) BOKORNY, Pharm. Post, Bd. XXXVI, p. 281 (1903). — 5) B. M. DUGGAR, Bot. Gaz., Vol. XXXI, p. 38 (1901). — 6) POTTER, Ann. of Bot., Vol. XVIII, p. 132 (1904). — 7) B. SCHMID, Ber. bot. Ges., Bd. XIX, p. 71 (1901); COUPIN, Compt. rend., Tome CXXIX, p. 561 (1899). — 8) W. JOHANNSEN, Bot. Centr., Bd. LXVIII, p. 337 (1896). Ätherverfahren b. Frühtreiben, Jena 1900; Naturwiss. Wochenschr., 1902, No. 9—10. — 9) C. CHABRIÉ, Compt. rend., Tome CXI, p. 738.

völlig dunkel. Seine hohe Löslichkeit in Fetten, Lecithin befähigt es, im Sinne der von OVERTON begründeten Theorie der Narkose sehr rasch in die Zelle einzudringen und sich allenthalben zu verteilen; wie es aber nun Veränderungen im Protoplasma setzt, und welcher Art die Alterationen sind, bleibt unbestimmt.

Äther wirkt ganz analog, wie die Halogenkohlenwasserstoffe, und übertrifft die meisten derselben noch an Wirksamkeit. Vom Äther sind stimulierende Reizerfolge auf das Wachstum vielfach bekannt und eingehend studiert. JOHANNSEN (l. c.) hat nachgewiesen, daß der Reifungsprozeß von Samen nach Beendigung einer vorübergehenden leichten Ätherisierung von Zweigen in Winterruhe eine sehr beschleunigte Entwicklung von Blüten und Blättern erhält, eine Wirkung, welche beim Treiben von Flieder bereits im großen praktisch ausgenützt wird. Man gibt etwa 0,2 ccm Äther pro Liter Luftraum durch zwei bis drei Tage hindurch.

Die Alkylsulfone, wozu auf den Tierorganismus wirksame Stoffe, wie Sulfonal (Acetondiäthylsulfon: $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C \langle \begin{matrix} SO_2C_2H_5 \\ SO_2C_2H_5 \end{matrix}$, Trional, Tetronal zählen, rufen nach LOEW bei Algen kaum einen Effekt hervor.

Die einwertigen Alkohole zeigen sämtlich starke physiologische Wirkungen, welche vom Äthylalkohol am meisten untersucht worden sind. Auf das Wachstum von Bakterien entfaltet der Äthylalkohol nach WIRGIN [1]) schon von einer Konzentration von 0,1 Proz. in wässeriger Lösung hemmende Wirkungen, doch können sich die meisten Mikroben noch in 6 Proz. Alkohol entwickeln. Essigbakterien, die bekanntlich an Äthylalkohol als Atmungsmaterial angepaßt sind, gedeihen am besten in 5—7-proz. Alkohol. In 10-proz. Alkohol ist aber bei allen Bakterien das Wachstum völlig unterdrückt. Die Keimung der Anthraxsporen scheint gegen Alkohol empfindlicher zu sein als das Wachstum. Prodigiosus und pyocyaneus werden schon durch geringe Alkoholquantitäten in ihrer Pigmentbildung gehemmt. Eine Anpassung von Bakterien an steigenden Alkoholgehalt des Substrates ist noch nicht beobachtet. Übereinstimmend wird von Mikrobiologen (WEIGL, BERTARELLI, HARRINGTON und WALKER, BRUNN, SEIGE, SALZWEDEL [2]) berichtet, daß die höchste toxische Wirkung durch Alkohol in Konzentrationen bei 50—60 Proz. erzielt wird, sowohl in Lösung wie in Alkoholdampf. Schon 96-proz. Alkohol wirkt auf trockene Bakterien gar nicht mehr ein, indem die wasserentziehende Wirkung schützend eingreift; feuchte Keime sind gegen Alkohol viel empfindlicher. Für die Keimung von Pilzsporen ermittelte STEVENS [3]), daß Gloeosporium noch in $^1/_2$ Normal-, Macrosporium in 5 Normallösung von Äthylalkohol zu keimen vermag; LESAGE [4]) eruierte als hemmende Konzentration für Aspergillus und Penicillium 6 Proz. (5 Proz. ist etwa $^1/_1$ Normal). Für Hefen ist es bekannt, daß Hemmung des Wachstums bei Alkoholkonzentrationen von 8—10 Proz. einzutreten pflegt; Mucorhefe ist aber weit empfindlicher. Algen werden nach LOEW durch 2 Proz. Alkohol erst nach 24 Stunden gehemmt; 4 Proz. wirken sofort toxisch. Auch wachsende Pilzhyphen

---

1) G. WIRGIN, Zeitschr. Hyg., Bd. XL, p. 307 (1903). — 2) J. WEIGL, Arch. Hyg., Bd. XLIV, p. 273 (1902); E. BERTARELLI, Bot. Centr., Bd. LXXXVIII, p. 121 (1901); HARRINGTON u. WALKER, Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 1868; SEIGE, Arbeit. kais. Gesundheitsamt, Bd. XVIII, p. 362 (1902); W. v. BRUNN, Centr. Bakt. (I), Bd. XXVIII, p. 309 (1900); SALZWEDEL u. ELSNER, Berl. klin. Wochenschr., 1900, No. 23. — 3) F. L. STEVENS, Bot. Gaz., Vol. XXVI, p. 377 (1898). — 4) P. LESAGE, Ann. sc. nat., 1896, No. 2.

pflegen durch 4-proz. Alkohol Hemmungserscheinungen zu erleiden. Stimulierende Wirkungen durch kleine Alkoholdosen wurden an Flimmerepithelzellen von BREYER[1]) tatsächlich festgestellt. Sie sind aber auch für andere Objekte noch zu erwarten. Wenige Beobachtungen liegen über die Alkoholwirkung bei Phanerogamen vor. Nach SUKATSCHEFF[2]) vertragen lufttrockene Samen selbst in entschältem Zustande mehrtägiges Liegen in 90—100-proz. Alkohol, ohne ihre Keimkraft zu verlieren; voraussichtlich hätten aber Versuche mit 50-proz. Alkohol starke toxische Effekte ergeben. Die Giftwirkung der einwertigen Alkohole wächst mit dem Kohlenstoffgehalt und Molekulargewicht (Gesetz von RICHARDSON). So wird das Wachstum von Hefe in 1-proz. Zuckerlösung nach REGNAULT gehemmt[3]) durch 15 Proz. Äthylalkohol, 10 Proz. Propylalkohol, 2,5 Proz. Butylalkohol, 2,0 Proz. Methylalkohol, 1 Proz. Amylalkohol, 0,2 Proz. Hexylalkohol und 0,1 Proz. Oktylalkohol. Nur der Methylalkohol bildet hier eine Ausnahme, die in anderen Fällen nicht wiederkehrt. Diese Regel ist auch von ERRERA[4]), sowie von VANDEVELDE[5]) für andere pflanzliche Objekte bestätigt worden, von BREYER für Flimmerepithelien, für Seeigeleier von FÜHNER[6]). Isopropyl- und Isobutylalkohol sind nach GIBBS und REICHERT[7]) nicht so toxisch wie die Alkohole mit normaler C-Kette; tertiärer Butylalkohol ist etwas wirksamer als sekundärer Butylalkohol[8]). Allylalkohol ist stark toxisch. Die mehrwertigen Alkohole sind viel weniger wirksam, schon Äthylenglykol, noch weniger das Glyzerin. Letzteres befördert nach DUGGAR (l. c.) die Sporenkeimung bei Pilzen. Über den Einfluß des Alkohols als Lösungsmittel sind die Angaben von ENGELS[9]) zu vergleichen. Wie die Alkohole auf die lebende Zelle angreifen, ist in den wesentlichen Momenten noch unbekannt.

Von Aldehyden ist das Formaldehyd als äußerst toxische Substanz wohlbekannt, deren Wirkungen auf Bakterien zuerst durch PENTZOLDT, F. COHN, O. LOEW, BOKORNY, ARONSON[10]) bekannt gegeben wurden. Noch Konzentrationen von 1 : 10000 töten die meisten Bakterien ab. Völlige Unterdrückung des Wachstums von Hefe erreicht man nach WEHMER schon mit weniger als 0,1 Proz. Formol. Tuberkelbazillen sollen sich nach SPENGLER[11]) durch relativ große Resistenz gegen Formaldehyd auszeichnen. Übrigens sind nach WINDISCH[12]) auch Samen von Blütenpflanzen gegen Formaldehyd nicht gleich empfindlich. 0,4 Proz. Formol tötet fast alle Samen, schädigt Mais jedoch noch nicht. Hemmung des Wachstums wird aber schon durch 0,02-proz. Lösung vielfach hervorgerufen. Die enorme Wirksamkeit des Formaldehydes ist wohl durch die Leichtigkeit, mit der er sich mit den verschiedensten Eiweißstoffen unter Änderung der kolloidalen Eigenschaften derselben verbindet

1) H. BREYER, Pflüg. Arch., Bd. XCIX (1903). — 2) L. SUKATSCHEFF, Beihefte bot. Centr., Bd. XII, p. 137 (1902); DIXON, Nature, Vol. LXIV (19[illegible]) — 3) Vgl. WEHMER, Zeitschr. Spiritusindustr., l. c. — 4) L. ERRERA, Bull. [illegible] Roy. Belg., 1900, p. 18. — 5) A. J. VANDEVELDE, Handelingen van het 3. Vlaamsch Natur en Geneeskund. Congres Antwerpen, 1899. Für Spirogyra: TSUKAMOTO, Forsch.-Ber. Lebensmitt., Bd. II, p. 18 (1895); BILLARD u. DIEULAFÉ, Compt. rend. [illegible] biol., Tome LVI, p. 452 (1904); K. S. IWANOFF, Centr. Bakt. (II), Bd. XIII, p. 139 (19[illegible]). — 6) FÜHNER, Arch. exp. Pathol., Bd. LI, p. 1 (1903), Bd. LII, p. 69 (1904). — 7) GIBBS u. REICHERT, zit. bei LOEW, l. c. — 8) Vgl. auch SCHNEEGANS u. v. MERING, Chem. Centr., 1892, Bd. II, p. 367. — 9) ENGELS, Centr. Bakt., Bd. XXXIII, No. 10 (1903). — 10) F. COHN, Bot. Centr., Bd. LVII, p. 3 (1893); O. LOEW, Chem. Centr., 1889, Bd. I, p. 90; BOKORNY, ibid., 1890, Bd. I, p. 398; H. ARONSON, ibid., 1892, Bd. II, p. 579. — 11) C. SPENGLER, Zeitschr. Hyg., Bd. XLII, p. 90 (1903). — 12) R. WINDISCH, Landw. Versuchstat., Bd. XLIX, p. 223 (1[illegible]), Bd. LV, p. 241 (1901). Ferner CRANEFIELD, Biochem. Centr., 1903, Ref. No. [illegible]

zum größten Teile verständlich. Nach LOEW und BOKORNY ist die Natriumbisulfitverbindung des Formaldehyds ganz unschädlich. Für die Fähigkeit von höheren Pflanzen, kleine Konzentrationen von Formaldehyd ohne Schädigung zu vertragen, sind auch die Versuche von TREBOUX[1]) interessant. Acetaldehyd ist ebenfalls sehr giftig, desgleichen Chloralhydrat und Aceton.

Reizerfolge auf das Wachstum durch Zuckerarten, welche als hochwertige Alkohole und Aldehyde oder Ketone aufzufassen sind, wurden nicht häufig beobachtet. Unzweifelhaft hat man es wohl mit einer derartigen Wirkung zu tun, wenn beim Pollen von Mussaenda durch eine Spur von Lävulose, die man zu 20 Proz. Saccharoselösung zusetzt, die Keimung befördert wird [BURCK[2])].

Unabhängig von der Reizwirkung des Wasserstoffions entfalten eine Anzahl von organischen Säuren sicher chemische Reizerfolge auf das Wachstum. In den meisten Fällen ist aber die Wirkung des Anions und die Wirkung der unzersetzten Moleküle noch unzureichend getrennt worden, so daß hier die meisten chemisch lösbaren Fragen über die Giftwirkung noch offen stehen. DUCLAUX[3]) fand Ameisensäure schon zu 0,06 g pro Liter auf das Wachstum von Pilzen hemmend. Hemmungswirkungen werden auch durch Oxalsäure kräftig ausgeübt. Nach LOEW[4]) sterben Fadenalgen bereits in $^1/_2$-proz. Kaliumoxalatlösung ab. Unter Umständen hat sogar die Stereoisomerie bedeutsamen Einfluß. Es sterben Spirogyrafäden nach ISHIZUKA[5]) in 1 Proz. neutralem maleïnsauren Natrium etwa nach 4 Tagen, in fumarsaurem Natrium aber erst nach 10 Tagen. Maleïnsäure ist allgemein weit giftiger als Fumarsäure. Die Säurederivate scheinen meist indifferente Stoffe zu sein, soweit sie nicht Nähreffekt haben. Doch scheint z. B. Laktonitril nach LUTZ[6]) toxisch zu sein, was von anderen Nitrilen nicht gilt.

Harnstoff ist in einer Reihe von Fällen anscheinend unschädlich, während andererseits, ohne daß bisher hierüber gesetzmäßige Beziehungen aufgefunden worden wären, Wachstumshemmungen durch Harnstoff sicher beobachtet wurden. Bei Bakterien und Pilzen sind Wachstumsreize durch Harnstoff kaum bekannt; hier dient er weit verbreitet als guter Nährstoff zur Beschaffung von N. Ältere Versuche mit Phanerogamen (VILLE, CAMERON) gaben an, daß Harnstoff für höhere Pflanzen eine ganz unschädliche und gute Stickstoffquelle darstelle; doch sah schon KNOP Wasserkulturen von Mais durch größere Harnstoffmengen geschädigt werden, ja nach SAWA[7]) zeigen junge Zwiebelpflanzen schon bei Darreichung von 0,5 promill. Harnstoff deutliche Hemmungen. In 1 promill. Harnstofflösung sterben nach LOEW[8]) Spirogyren und Infusorien ab. Auch Äthylharnstoff ist wachstumshemmend, ebenso nach UBALDI[9]) Phenylharnstoff für Hefen und Conferven. Hingegen soll Diphenylharnstoff keine Reizwirkungen entfalten, und ebenso Thioharnstoff [REYNOLDS[10])]. 1 promill. Urethan fand LOEW für Algen im Gegensatz zu

1) TREBOUX, Flora 1903, p. 73. — 2) W. BURCK, Bot. Ztg., 1901, Abt. II, p. 133. — 3) E. DUCLAUX, Ann. Inst. Pasteur, Tome VI, p. 593 (1892). — 4) O. LOEW, Flora 1892, p. 368; Chem. Centr., 1892, Bd. II, p. 879. Auch SCHIMPER, Flora 1889, p. 264. — 5) ISHIZUKA, Coll. Agric. Tokyo, Vol. II, No. 7 (1897). Über Wirkungen freier Humussäuren berichtet R. TOLF, Biederm. Centr. Agrik.-Chem., Bd. XXVII, p. 699 (1898). — 6) L. LUTZ, Compt. rend. Congrès soc. savant., 1900; Recherches sur la nutrition des Thallophytes à l'aide des nitriles. — 7) S. SAWA, Bull. Agric. Coll. Tokyo, Vol. IV, p. 413 (1902). Über Aufnahme von Harnstoff durch Phanerogamenwurzeln ferner A. THOMSON, Sitz.-Ber. Naturforsch. Ges. Jurjew (Dorpat), 1899, p. 307. — 8) O. LOEW, Giftwirkungen, p. 101. — 9) UBALDI, Chem. Centr., 1892, Bd. I. — 10) REYNOLDS, Ber. chem. Ges., Bd. XVI, p. 244 (1883).

Harnstoff ungiftig. Schwefelsaures Guanidin (0,5 Proz.) war für Infusorien und Diatomeen stärker giftig als für Fadenalgen.

Koffein pflegt sehr starke Reizeffekte auf das Wachstum auszuüben. GAMALEIA konstatierte dies für Hefen und Bakterien; SAWA[1]) fand dasselbe für Phanerogamen. Doch mögen Verschiedenheiten in der Empfindlichkeit vorkommen, da ROTH[2]) angibt, daß Bacterium coli viel weniger gegen Koffein resistent ist als der Typhusbacillus. Algen leben nach LOEW (l. c. p. 91) in $^1/_2$ Proz. Koffeinlösung tagelang.

Cyklische Kohlenwasserstoffe sind häufig stark wirksam auf das Wachstum der Pflanzen. Von den Benzolkohlenwasserstoffen wird besonders das Toluol häufig benutzt, um Bakterienwachstum bei Autolysen, Enzymversuchen etc. auszuschließen. Sehr wirksam sind ferner die Phenole als chemische Reizmittel. Die Karbolsäure selbst hemmt Bakterienwachstum schon bei 0,1-proz. Konzentration und tötet die Mikroben bei der dreifachen Konzentration in längerer Einwirkung ab. Sehr intensive Erhöhung der Giftwirkung erhält man, wie bereits oben erwähnt, durch Erhöhung der relativen Löslichkeit des Phenols in der Zellsubstanz durch Zusatz von etwas Kochsalz oder anderen Mitteln, welche die Löslichkeit des Phenols im äußeren Medium herabsetzen. Seifenzusatz erhöht (ohne Gegenwart freien Alkalis) die Desinfektionskraft von Phenollösung nach HELLER[3]) ganz außerordentlich, wahrscheinlich durch analoge Änderung in der Verteilung des Phenols auf Zellen und Seifenlösung. Für Hefen und Bakterien sind, wie YABE[4]) fand, die Phenole mit mehreren Hydroxylen weniger giftig als Karbolsäure. Die Kresole sind nach HAMMERL[5]) giftiger als Karbolsäure: Parakresol mehr als Orthokresol. Auch die höheren Homologen sind wohl giftiger als Phenol selbst. Thymol, welches zuerst LEWIN[6]) als Antiseptikum empfahl, hemmt trotz seiner Schwerlöslichkeit in Wasser (oder vermöge derselben?) das Wachstum außerordentlich stark, nach KOCH noch bei 1 : 80000 merklich. Von den zweiwertigen Phenolen wirkt Brenzkatechin am stärksten, Resorcin am schwächsten. Von den dreiwertigen Phenolen wirkt Pyrogallol besser als Phloroglucin. Nach LOEW (l. c.) tötet 0,1 Proz. Pyrokatechin Diatomeen und Infusorien schon nach wenigen Minuten, Fadenalgen nach einigen Stunden. Hydrochinon wirkte etwas langsamer; Resorcin hatte Fadenalgen und Diatomeen auch nach 18 Stunden nicht merklich geschädigt. Übrigens mögen Differenzen bei den einzelnen Objekten vorkommen, wie die nicht ganz übereinstimmenden Angaben verschiedener Forscher zu zeigen scheinen. Pikrinsäure (Trinitrophenol) tötet nach BOKORNY[7]) Algen schon in 0,05-proz. Lösung ab; Sproßpilze erscheinen etwas weniger empfindlich. Die Giftwirkung der Pikrinsäure, die auch viele andere Erfahrungen bezeugen, dürfte sowohl als Wirkung der H-Ionen, als auch eine Wirkung der Anionen sein; die stark eiweißfällenden Eigenschaften des Trinitrophenols sind bekannt. Bei den Phenolen im allgemeinen konnten TRUE und HUNKEL[8]) sonst bis auf vereinzelte Fälle der elektrolytischen Dissoziation keine hervorragende Bedeutung für die Hemmungswirkung zuteilen; das

---

1) S. SAWA, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. IV, p. 411 (1902). — 2) E. ROTH, Hygien. Rundsch., Bd. XIII, p. 489 (1903). — 3) O. HELLER, Arch. Hyg., Bd. XLVII, Heft 3 (1903). — 4) K. YABE, Centr. Bakt. (II), Bd. I, p. 412 (1895). — 5) H. HAMMERL, Hygien. Rundsch., Bd. IX, p. 1017 (1899). — 6) L. LEWIN, Centr. med. Wiss., 1875, No. 21. — 7) BOKORNY, Chem.-Ztg., Bd. XX, p. 963 (1896). — 8) R. H. TRUE u. C. G. HUNKEL, Bot. Centr., Bd. LXXVI, p. 289 (1898).

Wasserstoffion kommt entschieden bei der toxischen Wirkung von Salizylsäure und Pikrinsäure in Betracht, und auch bei den Kresolen und Mononitrophenolen ist die Ionisierung an der Giftwirkung beteiligt. Sonst scheinen aber leichtveränderliche Phenole, wie Brenzkatechin oder Hydrochinon, giftiger zu sein, als das Wasserstoffion. Für die Wachstumshemmung von Lupinuswurzeln war die Vermehrung der OH-Gruppen in den Phenolen ohne großen Einfluß. Hingegen waren öfters Homologe, kohlenstoffreichere Phenole, oder substituierte, z. B. nitrierte Phenole wesentlich toxischer als die Stammsubstanz. Die Isomerie kann sehr stark bestimmend auf die Intensität der Giftwirkung einwirken. So ist die Salizylsäure, wie seit den Arbeiten von NEUBAUER und KOLBE[1]) bekannt ist, ein kräftiges Antiseptikum, und hemmt das Wachstum niederer und höherer Pflanzen sehr stark. Die Anwendung in der Mikrobiologie ist bekannt; für Phanerogamen sind Versuche über Salizylsäurewirkung von HECKEL[2]) angestellt. HEINZELMANN[3]) fand die stimulierende Wirkung sehr kleiner Salizylsäurequantitäten auf. Meta- und Paraoxybenzoesäure sind jedoch, wie von WEHMER[4]) für Hefe dargelegt wurde, erheblich weniger giftig als die Orthooxysäure, ja weniger als Benzoësäure selbst. BOKORNY[5]) hat zahlreiche andere Belege für den Einfluß der Isomerie auf die physiologische Wirkung für Benzolderivate zusammengestellt. Auch CARNELLEY und FREW[6]) haben für zahlreiche Benzolderivate den Grenzwert für die Wachstumshemmung von Mikroben bei o-, m-, und p-Abkömmlingen bestimmt, ohne daß sich allgemeinere Regeln für dieses Abhängigkeitsverhältnis herausgestellt hätten. Im Anschlusse seien die von TRUE und HUNKEL (l. c.) ermittelten Grenzwerte für die Wachstumshemmung von Lupinenwurzeln durch Phenole angeführt.

Karbolsäure	$^1/_{400}$ Mol pro Liter
Karbolsäure + 1 NaOH	$^1/_{400}$ „ „ „
„ + 1 NaCl	$^1/_{400}$ „ „ „
„ + 2 NaCl	$^1/_{400}$ „ „ „
„ + 3 NaCl	$^1/_{400}$–$^1/_{800}$ Mol p. Lit.
Brenzkatechin	$^1/_{800}$ Mol pro Liter
Resorcin	$^1/_{200}$ „ „ „
„ + 1 NaOH	$^1/_{400}$ „ „ „
„ + 2 NaOH	$^1/_{800}$ „ „ „
Hydrochinon	$^1/_{1600}$ „ „ „
Pyrogallol, frische Lös.	$^1/_{1600}$ „ „ „
„ alte Lösung	$^1/_{6400}$ „ „ „
Phloroglucin	$^1/_{100}$ „ „ „
Orthokresol	$^1/_{800}$ „ „ „
„ + 1 NaOH	$^1/_{400}$ „ „ „
Metakresol	$^1/_{800}$ „ „ „
„ + 1 NaOH	$^1/_{400}$ „ „ „
Parakresol	$^1/_{1600}$ „ „ „

Parakresol + 1 NaOH	$^1/_{1600}$ Mol pro L.
Carvakrol	$^1/_{3200}$ „ „ „
„ + 1 NaOH	$^1/_{3200}$ „ „ „
Thymol	$^1/_{3200}$ „ „ „
„ + 1 NaOH	$^1/_{3200}$ „ „ „
Orthonitrophenol	$^1/_{12500}$ „ „ „
„ + 1 NaOH	$^1/_{3200}$ „ „ „
Paranitrophenol	1 : 6400 „ „ „
„ + 1 NaOH	1 : 6400 „ „ „
Trinitrophenol	1 : 3200 „ „ „
„ + 1 NaOH	1 : 800 „ „ „
Nitrobenzol	1 : 3200 „ „ „
Anisol	1 : 400 „ „ „
Guajakol	1 : 800 „ „ „
Orcin	1 : 400 „ „ „
Salizylsäure	1 : 6400 „ „ „
Natriumsalizylat	1 : 100 b. 1 : 200 M. p. L.
Methylsalizylat	1 : 1600 Mol pro L.

Reizwirkungen auf das Wachstum kommen auch dem Tannin und vielen Gerbstoffen zu, obgleich Tannin für Schimmelpilze eine sehr gut geeignete Kohlenstoffquelle darstellt, ebenso Gallussäure. Manche Bakterien werden nach WALLICZEKS[7]) Angaben bereits durch $^1/_2$-proz.

1) C. NEUBAUER, Journ. prakt. Chem., 1875; KOLBE u. E. v. MEYER, ibid., Bd. X, p. 89 (1875); Bd. XI, p. 29; Bd. XII, p. 133; KOLBE, ibid., Bd. XIII, p. 106 (1876). — 2) HECKEL, Compt. rend., Tome LXXXVII, p. 613 (1878). — 3) G. HEINZELMANN, Just bot. Jahresber., 1882, Bd. I, p. 203. — 4) C. WEHMER, Chem.-Ztg., 1897, p. 73. — 5) BOKORNY, Pflüg. Arch., Bd. LXIV, p. 306 (1896). A. CHASSEVANT u. GARNIER, Compt. rend., soc. biol., Tome LVI, p. 1094 (1904). — 6) TH. CARNELLEY u. W. FREW, Journ. chem. soc., Vol. LVII, p. 636 (1890). — 7) H. WALLICZEK, Centr. Bakter., Bd. XV, p. 891 (1894).

Tanninlösung stark gehemmt; 1-proz. Tanninlösung schädigt nach LOEW auch Algen. Anilinwasser 20-proz. hemmt Bakterienwachstum [RIEDLIN[1])], während Acetanilid nach LÉPINE[2]) nur wenig wirksam ist. Saccharin hat wachstumshemmende Wirkungen; es läßt in Konzentrationen von 0,2 Proz. noch Vermehrung der Essigbakterien zu, 1 Proz. hemmt deren Wachstum bereits, während die Grenzkonzentration für Penicillium etwas höher liegt [MACHELEIDT[3])]. Chinon (Benzochinon) wirkt nach FURUTA[4]) allgemein auch in starker Verdünnung sehr giftig. Maltol ist für Hefe schwach hemmend wirksam [WILL[5])]. Naphthalin, noch mehr α- und β-Naphthol, wirken auf Bakterien sehr stark ein [BOUCHARD[6])]; nach MAXIMOWITSCH[7]) werden Milzbrandbacillen noch durch α-Naphthol 1:10000 gehemmt. Auch das naphtholsulfosaure Aluminium („Alumnol") ist nach HEINTZ und LIEBRECHT[8]) sehr toxisch und bedingt schon zu 0,01 Proz. Wachstumshemmung bei Mikroben. Zahlreiche Angaben über flüchtige Benzolderivate in ihren bakteriziden Wirkungen lieferte MARX[9]). Über Giftwirkungen von Benzolderivaten auf rote Hefen hat GYGAX[10]) Versuche angestellt. Furfurol hemmt nach WILL[11]) das Wachstum von Hefe in schwachem Maße (Grenzwert etwa 0,3 Proz.). Dämpfe von Pyridin und seiner Homologen sind sehr giftig für Bakterien [FALKENBERG[12])]; auch Chinolin 0,2 Proz. wirkt toxisch. Thallinsulfat hemmt nach SCHULTZ[13]) in Konzentrationen von 0,5 Proz.: Kairin und Antipyrin entfalten beide starke Reizwirkungen auf das Wachstum.

Von den Teerfarbstoffen sind sehr viele schon in kleinen Konzentrationen stark toxisch. Viele Angaben finden sich hierüber in PFEFFERS[14]) Untersuchungen über die Aufnahme von Anilinfarbstoffen in lebende Zellen. Sehr toxisch sind unter anderem Methylgrün, Methylviolett, Pyoktanin und viele andere. Erwähnung verdienen die merkwürdigen Beobachtungen über die Wirkungen fluoreszierender Stoffe. TAPPEINER[15]) sah Paramäcien in Akridinlösung und anderen fluoreszenten Lösungen nur im Lichte, nicht aber im Dunklen, rasch absterben, und stellte fest, daß diese Wirkung mit der Fluoreszenzerregung der Stoffe im Zusammenhange steht.

Die Terpene und auch andere in ätherischen Pflanzenölen und Sekreten enthaltene Substanzen pflegen starke Reizwirkungen auf das Wachstum: Hemmungen und Tod auszuüben. Dies ist z. B. vom Terpentinöl schon sehr lange bekannt. Nach KOCH hemmt Terpentinöl schon zu $^1/_{75000}$, Terpinhydrat nach BEHRING zu 0,1 Proz.; RIEDLIN fand eine 1-proz. Terpentinölemulsion stark hemmend. Aber auch

1) RIEDLIN, Dissert. München, 1887. — 2) LÉPINE, Just bot. Jahresber., 1887, Bd. I, p. 380. — 3) MACHELEIDT, Wochenschr. Brauerei, Bd. XV, p. 365 (1898). — 4) T. FURUTA, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. IV, p. 407 (1902). — 5) WILL, Zeitschr. ges. Brauwesen, Bd. XXI. p. 307 (1898). — 6) BOUCHARD, Flügge, Mikroorganismen, Bd. I, p. 472. — 7) MAXIMOWITSCH, Compt. rend., 1888. — 8) HEINTZ u. LIEBRECHT, Ber. chem. Ges., Bd. XXV, p. 1158 (1892). — 9) H. MARX, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXIII, p. 74 (1903). — 10) P. GYGAX, Koch Jahresber. Gärungsorganim., 1890, p. 46. — 11) H. WILL, Zeitschr. ges. Brauwes.. Bd. XXV, p. 33 (1902). — 12) FALKENBERG, Just Jahresber., 1891, p. 449. — 13) SCHULTZ, Centr. med. Wiss., 1886, p. 113. — 14) PFEFFER, Untersuch. bot. Inst. Tübingen, Bd. II. Vgl. auch Flügge, Mikroorganismen, Bd. I, p. 474. Für Methylgrün: A. MOSSO, Chem. Centr., 1888, Bd. I, p. 910. — 15) H. v. TAPPEINER, Centr. Physiol., 1900, p. 162; München. mediz. Wochenschr., Bd. XLVII, p. 5 (1900); O. RAAB, Zeitschr. Biolog., Bd. XXXIX, p. 524 (1900); A. JODLBAUER u. TAPPEINER, München. mediz. Wochenschr., 1904, p. 1096; TAPPEINER, Deutsch. Arch. klin. Med., Bd. LXXXII, p. 217 (1905); H. SCHROEDER, Bot. Ztg. 1905, Abt. II, No. 9 (Sammelref.).

Abietinsäure ist nach EFFRONT[1]) in sehr merklichem Grade wachstumshemmend für Mikroben. Bezüglich der zahlreichen Angaben über antiseptische Wirkung ätherischer Öle muß auf die einschlägige Detailliteratur verwiesen werden. Ausgedehntere Untersuchungen stammen von CHAMBERLAND, RIEDLIN, CADÉAC und MEUNIER, OMELTSCHENKO, N. SCHWARTZ, für die Wirkung von Mentha- und Lavandulaöl auf Phanerogamen von NOBBE und HÄNLEIN, für Cineol (Eucalyptol) von GOLDSOBEL[2]) etc. Senföl hindert nach KOCH, schon zu $^1/_{330000}$ angewendet, merklich das Wachstum von Milzbrandbacillen. Auch Benzylsenföl ist nach BEIJERINCK[3]) sehr giftig. Schon sehr lange Zeit bekannt sind die Reizwirkungen durch Kampfer, und hier kennt man auch die stimulierende Wirkung auf die Keimung etc. schon seit geraumer Zeit[4]).

Unter den basischen Verbindungen sind sehr zahlreiche Stoffe als Wachstumsreize namhaft zu machen, vor allem Pflanzenalkaloide, aber auch, wie LUTZ[5]) nachwies, manche aromatische Amine, wie Diphenylamin, Naphthylamin in ihren Salzen, die für Pilze und Algen recht toxisch sind und kein Wachstum gestatten. Die Literatur über die Giftwirkungen der natürlichen Pflanzenalkaloide auf niedere und höhere Gewächse ist eine außerordentlich umfangreiche, die hier nicht erschöpfend behandelt werden kann. Auf Bakterien sind Chinin, Strychnin unstreitig stark hemmend wirksam[6]), wenngleich die Grenzwerte für die Wachstumshemmungen nicht unter allen Kulturbedingungen gleich ausfallen, wodurch sich die verschieden lautenden Angaben in der Literatur erklären dürften. Morphin ist viel weniger toxisch, wie Chinin (Grenzwert etwa 0,2 Proz.) oder Strychnin und Atropin. Schimmelpilze werden nach LOEW (l. c.) in 1-proz. essigsaurem Strychnin nicht getötet; Penicillium wächst noch ziemlich gut bei Zusatz von 1 Proz. Morphinchlorhydrat zur Nährlösung, die Konidien keimen aber nicht mehr bei Gegenwart von 0,25 Proz. Chininchlorhydrat. Man kann denn auch mitunter Mycele in Alkaloidlösungen kümmerlich vegetierend beobachten[7]). Eine Reihe von Erfahrungen über Giftwirkungen von Alkaloiden auf Pilze und Algen findet man sodann in einer Arbeit von G. SCHWARTZ[8]). Für Euglena und Phacus ist 0,05 Proz. Strychninsalzlösung nach KLEBS[9]) erst nach längerer Zeit schädlich. Cocain ist nach CHARPENTIER für chlorophyllhaltige Protisten viel giftiger als Strychnin, ebenso ist Veratrin sehr toxisch. Auf Vorticellen wirken nach OSTERMANN[10]) Alkaloide wie Protoplasmagifte; Strychnin ist am wirksamsten, dann folgen Veratrin

1) J. EFFRONT, Compt. rend., avril 22 1903. — 2) CHAMBERLAND, Ann. Inst. Pasteur, 1887, p. 153; RIEDLIN, Antisept. Wirkg. etc., Dissert. München, 1887; CADÉAC u. MEUNIER, Ann. Inst. Pasteur, 1889, p. 317; OMELTSCHENKO, Centr. Bakt., Bd. IX, p. 813; N. SCHWARTZ, Just bot. Jahresber., 1881, Bd. I, p. 307; F. NOBBE u. HÄNLEIN, Landw. Versuchstat., Bd. XXI, p. 437 (1878); M. GOLDSOBEL, Just bot. Jahresber., 1877, p. 224; BOKORNY, Pflüg. Arch., Bd. LXXIII, p. 555 (1899). — 3) BEIJERINCK Centr. Bakt., 1900, p. 72. — 4) Über Kampferwirkung: HECKEL, Compt. rend., Tome LXXX, p. 1170 (1875); WILHELM, Just bot. Jahresber., 1876, p. 884; BURGERSTEIN, Zoolog.-bot. Ges. Wien, 1884; Landw. Versuchstat., 1881, p. 1. Hier die ältere Literatur zitiert. — 5) L. LUTZ, Ann. sc. nat. (7), Tome I (1899). — 6) Vgl. LÜBBERT, KOCH u. a. Autoren zit. bei FLÜGGE, l. c.; LOEW, Giftwirkungen, p. 89; OTTOLENGHI, Centr. Bakt., Bd. XVIII, p. 270 (1895); Vierteljahrschr. gerichtl. Med., 1896, p. 131; N. KULESCHOFF, Just bot. Jahresber., 1874, Bd. I, p. 216; COLLINA, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 1311 (1905). — 7) Angaben z. B. bei SOUBEIRAN, Journ. pharm. chim., Vol. XV, p. 69 (1887); F. GUÉGUEN, Bull. soc. mycol., Tome XV, p. 15 (1899). — 8) G. SCHWARTZ, Dissert. Erlangen, 1897; Just bot. Jahresber., 1897, Bd. I, p. 127. — 9) KLEBS, Organisation einiger Flagellatengruppen (1883), p. 59. — 10) G. OSTERMANN, Archivio di Fisiologia, Vol. I, p. 1 (1903).

und Atropin, Cocain, zuletzt Morphin. Interessante Untersuchungen, welchen Gruppen das Chinin hauptsächlich seine toxischen Eigenschaften verdankt, hat TAPPEINER[1]) an Protozoen ausgeführt. Die Wirkung ist unstreitig an den Chinolinkern gebunden. Pikrotoxin, welches im Anschluß an die Alkaloide erwähnt sei, fand LOEW (l. c.) für Diatomeen, Protozoen und Fadenalgen nicht toxisch. Für höhere Pflanzen stellte schon KNOP[2]) an Mais fest, daß Chinin, Cinchonin, Morphin schädlich wirken, und auch hier gehören Chinin, Strychnin, Cocain zu den giftigsten Substanzen, während Morphin relativ schwach einwirkt [MARCACCI[3])]. DETMER fand 0,2-proz. Atropinlösung auf das Wachstum von Pisumkeimlingen nur wenig wirksam, salzsaures Chinin tötete aber in der gleichen Konzentration ab. Das Protoplasma der Droseratentakel wird nach DARWIN durch Nikotin und Strychnin (1 : 437) getötet, nicht aber durch Morphin, Curare, Colchicin. Genauere Untersuchungen über Wachstumshemmungen durch Strychnindarreichung in Sandboden, Humusboden etc. hat in neuerer Zeit OTTO[4]) angestellt. Das Nikotin scheint den vorhandenen Studien nach [CORNEVIN, TONI und MACH[5])] selbst auf die Keimung von Nicotianasamen (die nikotinfrei sind) eine gewisse verzögernde Wirkung zu entfalten, so daß Immunität gegen Nikotin nicht anzunehmen ist; bei Papaversamen wurde durch die Hauptalkoloide des Opiums die Keimung beschleunigt, also augenscheinlich ein stimulierender Einfluß kleiner Giftmengen. Cocain wirkt nach ROTHERTS und meinen Erfahrungen auf Wurzelspitzen stark giftig ein, ohne daß Wirkungen zu beobachten wären, welche an die Anästhesierung tierischer Gewebe durch Cocainsalze erinnern würden. Deshalb sind die Berichte über anästhesieartige Zustände bei der Behandlung thermonastischer Blüten von Crocus mit Cocain [TASSI[6])] mit Vorsicht aufzunehmen. Verschiedene Alkaloidwirkungen hat auch LUTZ (l. c.) näher studiert. Berberin scheint nach MOSSE und TAUTZ[7]) auf Phanerogamen in 0,1-proz. Lösung nur sehr wenig wirksam zu sein.

Auf die Giftwirkungen von Proteinstoffen, wie Abrin, Ricin etc. braucht hier nicht näher eingegangen zu werden, da dieselben in Kap. II § 5 ausführliche Behandlung fanden[8]). Für die Theorie der chemischen Reize haben diese Stoffe bedeutendes Interesse, ebenso wie die Wirkungen der Toxine, Antitoxine und die Lehre von der Immunität überhaupt. Die Bildung entgiftender Antistoffe zeigt auf das deutlichste, wie schädliche Wirkungen im Stoffwechsel selbstregulatorisch ausgeschaltet werden können. Die Antienzyme führen uns vollkommen analog wirkende Stoffe vor, welche im normalen Stoffwechsel nach Bedarf gebildet werden können, um Enzymwirkungen, wenn es nötig ist, zu regulieren. So kommen wir zu dem Schlusse, daß „Entgiftung" im weiteren Sinne auch im normalen Stoffwechsel stetig stattfinden muß, wenn nicht Störungen im Getriebe des Zellchemismus eintreten sollen, und die Toxikologie

1) H. TAPPEINER, Chem. Centr., 1896, Bd. I, p. 709. — 2) KNOP, Landw. Versuchstat., Bd. VII, p. 463. — 3) MARCACCI, Annal. di chim. e di Farm., 188[illegible] — 4) R. OTTO, Zeitschr. Pflanzenkrankh., 1894, p. 210; Naturwiss. Wochenschr. Bd. IX, p. 625 (1894); Landw. Jahrb., Bd. XXV, p. 1007 (1896). Ferner auch HELBIG, Chem. Centr., 1893, Bd. II, p. 120; H. KÜHL, Pharm. Ztg., Bd. XLVIII, p. 351 (1903). — 5) CH. CORNEVIN, Compt. rend., Tome CXIII, p. 274 (18[illegible]). DE TONI u. MACH, Influenza dalla nicotini e dalla solanina sulla germogliazione di tabacco, Parma 1893 (Separ.). — 6) F. TASSI, Just bot. Jahresber., 1885, Bd. I, p. 27; 1886, p. 63. Vgl. MACCHIATI, Nuov. giorn. bot. ital., Vol. XVI, p. [illegible] (1884). — 7) M. MOSSE u. K. TAUTZ, Zeitschr. klin. Med., Bd. XLIII, Heft [illegible] (1901). — 8) Wachstumshemmung bei Mikroben durch thermolabile Stoffwechselprodukte: C. EIJKMAN, Centr. Bakt., (I), Bd. XXXVII, p. 436 (1904).

kann uns unter Umständen wertvolle Fingerzeige liefern, wie sich chemische Reizerfolge im normalen Stoffwechsel in Tätigkeit setzen und den Gang der Lebensvorgänge aufrecht erhalten.

§ 9.

Chemische Reizerfolge auf die Form der Pflanze.

Wenn im voranstehenden die chemischen Reizwirkungen auf das Wachstum (Längen-, Dickenwachstum) für sich einer vergleichenden Betrachtung unterzogen worden sind, so ist diese Darlegung als Abstraktion aufzufassen, indem niemals Reizerfolge auf das Wachstum allein entstehen, sondern stets von chemischen Reizwirkungen auf die verschiedensten anderweitigen Lebenstätigkeiten begleitet sind. Unter diesen anderweitigen Reizwirkungen nehmen formative Erfolge eine der wichtigsten Stellen ein. Alle Gestaltungsverhältnisse im Pflanzenkörper werden von den verschiedenartigsten Reizerfolgen diktiert und beherrscht, und für die moderne Physiologie bildet es eine der wichtigsten Aufgaben, das Wechselspiel der äußeren Reize, die Größe und Nachhaltigkeit der einzelnen Reizreaktionen und deren gegenseitige Beeinflussung im lebenden Organismus, der zu jeder Zeit seine Fähigkeiten auf die äußeren Reize mit Reaktionen zu beantworten in selbstregulatorischer Art ausnutzt. Für die botanische Physiologie haben SACHS und PFEFFER die maßgebende Bedeutung dieser Prinzipien in ihren bekannten Handbüchern in bahnbrechender Weise geltend gemacht; die glänzenden Untersuchungen von CURT HERBST[1]) nehmen neben diesen die erste Stelle ein. Hier, wo es sich darum handelt, die Anwendung chemischer Methoden in ihrer Tragweite zur Aufhellung der physiologischen Probleme zu prüfen, kann auf eine Auseinandersetzung dieser biologischen Hauptpunkte nicht näher eingegangen werden, zumal ja in PFEFFERS Handbuch (II, p. 80 u. a. a. O.) auch die neueste Literatur in die allgemeine Behandlung dieser prinzipiell so wichtigen Dinge mit einbezogen worden ist, und derjenige Phytochemiker, welcher das Wesen des pflanzlichen Stoffwechsels von der richtigen Seite erfassen will, unbedingt über eine gründliche Kenntnis der Reizphysiologie verfügen muß. Mit SACHS[2]) können wir die formativen chemischen Reizerfolge als „Chemomorphosen" den „Photomorphosen", „Barymorphosen" etc. an die Seite stellen. Wir werden uns aber klar darüber sein müssen, daß es sich in den Chemomorphosen nicht um einzelne Stücke des Werdeganges einer Pflanze handeln muß, sondern daß die ganze Entwicklung des Organismus von der Eizelle bis zum Tode eine ungeheuer mannigfach verlaufende und komplizierte Chemomorphose darstellt, für die uns die einzeln zu beobachtenden formativen chemischen Reizerfolge leichter zu übersehende Studienbeispiele für verschiedene Lebensfunktionen liefern.

Chemische Untersuchungsmethoden lassen sich derzeit leider auf diesem weiten Gebiete, welchem eine empirische Erwerbung vieler Einzeltatsachen noch vor allem not tut, höchstens in sehr untergeordnetem Maße anwenden. Allein Fälle, wie die berühmte von HERBST[3]) entdeckte formative Beeinflussung von Seeigellarven durch Lithiumionen

1) C. HERBST, Biol. Centr., 1895, Bd. XV, p. 721. Formative Reize i. d. tier. Ontogenese, 1901. — 2) J. SACHS, Flora 1904, p. 215. Vgl. auch Flora 1893, p. 217. — 3) C. HERBST, Arch. Entwicklungsmech., Bd. II, p. 455 (1895).

zeigen, daß sich Ansätze zu chemischer Forschung auch jetzt schon bieten, wenn die Gelegenheit günstig ist.

Auch sind manche Organismengruppen, wie z. B. die Bakterien, noch auffallend wenig hinsichtlich formativer chemischer Reizerfolge geprüft. Vielleicht sind manche „Degenerations"- und „Involutionsformen" für die Physiologie interessanter, als es gegenwärtig den Anschein hat. MATZUSCHITA[1]) z. B. beschrieb für Pestbazillen und andere Bakterien auffallende Formänderungen durch NaCl, welche eines erweiterten Studiums wert sind. Zu den chemischen formativen Reizeffekten dürften ferner Vorkommnisse zählen, die BEIJERINCK[2]) an Leuchtbakterien als neue in alternden Kulturen auftretende Varianten beschrieben hat. Zu den chemischen Reizerfolgen gehört aber auch der Eintritt der Sporenbildung bei Bakterien, welcher durch Nahrungsmangel sehr allgemein zu erzielen ist. Dies haben Untersuchungen von BUCHNER, STEPHANIDES, SCHREIBER[3]) u. a. wohl genügend sicher erwiesen (Bac. anthracis, subtilis und andere Formen); die Einwände von MIGULA[4]) sind kaum von Belang. Nach KLEBS trifft dies auch für Myxomyceten bezüglich der Sporenerzeugung zu.

Ein sehr reichhaltiges Material über formative chemische Reizerfolge haben die Pilze geliefert; es wurde wesentlich durch die höchst erfolgreichen Arbeiten von KLEBS und dessen Schülern zutage gefördert. Das älteste Beispiel von Chemomorphosen bei Pilzen ist die Entwicklung von Sproßmycel bei Mucorarten, welche bei submersem Wachstum in Zuckerlösung eintritt [1857, BAIL[5])]. Nach BREFELD[6]) ist es bei Mucor racemosus ein gewisses Maß von Kohlensäurekonzentration im Substrate, welches den chemischen Reiz zur Bildung kugeliger Zellen und zur Sprossung abgibt. Für Mucor mucedo gibt BREFELD an, daß es in einem an Zitronensäure reichen Nährmedium zur Bildung kugelig angeschwollener Zellen kommt. Bei den Hefearten selbst spielen, wie HANSEN[7]) und KLEBS[8]) nachgewiesen haben, unstreitig Übergänge von reichlicher Ernährung und üppigem Gedeihen der Zellen zu kärglicher Nahrungszufuhr bei der Sporenbildung eine wichtige Rolle, und es ist bekanntermaßen ein sehr erfolgreicher Weg, um Hefen zur Bildung von Sporen zu bewegen, dieselben plötzlich aus besten Ernährungsbedingungen in nahrungsarmes Substrat zu bringen, wie es in den zumeist angewendeten Gipsblöckchen z. B. geboten wird. Doch ist dies nur ein wichtiger Faktor von vielen, und HANSEN hat erst neuerdings hervorgehoben, daß unter Umständen selbst wohlernährte, auf Nährgelatine wachsende Zellen an den Rändern der Vegetationen Sporenbildung eingehen können. Von hohem Interesse ist die Möglichkeit, durch gewisse Ernährungsverhältnisse Kulturen zu erhalten, welche erblich die Fähigkeit verloren haben, Sporen zu bilden („asporogene Rassen"). HANSEN[9]) gelang es, dies bei verschiedenen Saccharomyceten zu erreichen; bei Sacch. Ludwigii, einer ungemein leicht sporenbildenden Art, kann man durch Umzüchten in zuckerhaltiger Nährlösung wieder die Neigung zur Sporenbildung erwecken; bei anderen Arten ist dies jedoch nicht

1) T. MATZUSCHITA, Zeitschr. Hyg., Bd. XXXV, p. 495 (1901). — 2) BEIJERINCK, Arch. Néerland., 1901, p. 213. — 3) H. BUCHNER, Centr. Bakt., Bd. VIII (1890); PH. STEPHANIDIS, Arch. Hyg., Bd. XXXV, p. 1 (1899); SCHREIBER, Dissert. Basel, 1896. — 4) MIGULA, System d. Bakter., Bd. I, p. 177 (1897). — 5) BAIL, Über Hefe, 1857 (Separ.). — 6) BREFELD, Flora 1873, p. 385. — 7) E. CHR. HANSEN, Compt. rend. Laborat. Carlsberg, 1883 und Bd. V, p. 78 (1902). — 8) G. KLEBS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXV, p. 94 (1900). — 9) E. HANSEN, Chem. Centr., 1890, Bd. I, p. 910; Centr. Bakt. (II), Bd. V, p. 2 (1899).

möglich. Übrigens wurden auch asporogene Rassen von Bakterien erhalten. Durch Kultur von Bac. anthracis auf Gelatine mit etwas HCl oder Rosolsäure erreichte BEHRING[1]) dieses Resultat, während ROUX[2]) dasselbe durch 8—20 Teile Karbolsäure auf 10000 Nährlösung erzielte. Hier ist also die durch den chemischen Reiz erteilte Induktion inhärent geworden.

Die Konidienbildung scheint bei Pilzen durch chemische Reize häufig leichter gehemmt zu werden als das Wachstum, wodurch z. B. bei Aspergillus, Penicillium äußerlich durch den Konidienmangel sehr auffällige formative Wirkungen hervorgerufen werden. Dies konstatierte BEHRING[3]) auch bei der Sporenbildung von Milzbrandbazillen. RICHARDS[4]) erfuhr bei seinen Untersuchungen über Wachstumsreize sehr häufig, wie leicht Aspergillus niger durch Schwermetallwirkung die Konidienbildung sistiert; WEHMER[5]) gelangte bei Citromyces zu ähnlichen Erfahrungen. Nach YASUDA[6]) wird bei Aspergillus durch steigende Konzentration der Nährlösung die Konidienbildung verzögert: die konidientragenden Hyphen bleiben kürzer, die Konidien selbst kleiner und werden später schwarz als sonst.

Ungemein reiches Tatsachenmaterial über formative Reizerfolge bei verschiedenen Pilzen haben die Untersuchungen von KLEBS und seiner Schule geliefert, von denen hier nur einige der wichtigsten Resultate referiert werden können. SCHOSTAKOWITSCH[7]) befaßte sich mit verschiedenen Rußtaupilzen. Dematium pullulans, welches sonst ein hefeartiges Sproßmycel bildet, bringt in stark konzentrierten Zuckerlösungen ein Fadenmyzel hervor. Bei Cladosporium und Hormodendron erhält man bei submerser Kultur keine Konidien, während Fumago auch untergetaucht Konidien produziert, sobald die Nährlösung zuckerhaltig ist. Thamnidium elegans Lk, eine zierliche Mucorinee, vermag man nach BACHMANN[8]) durch bestimmte chemische Reizerfolge zur Bildung resp. Unterdrückung bestimmter Sporangienformen zu bringen. Nährsubstrate von relativ hohem N-Gehalt und relativ geringem Kohlenhydrat- oder Fettgehalt erzeugen Pilzrasen, welche Eurosporangien und Sporangiolen mit wenigen Sporen besitzen. Sporangiolen mit vielen Sporen entstehen nur bei reichlicher Versorgung des Pilzes mit Kohlenhydrat oder Fett. An Mortierella polycephala hat DAUPHIN[9]) Versuche angestellt.

Basidiobolus ranarum ist nach RACIBORSKI[10]) sehr reaktionsfähig gegen formative chemische Reize. Hier wurden in konzentrierten Nährlösungen mehr kugelige Zellen erzielt, in 10-proz. Glyzerin eigentümliche riesenzellenartige Bildungen und enorme Wandverdickungen. Letztere entstehen auch in verdünnteren Medien bei Darreichung mancher Ammoniaksalze oder Kohlenhydrate. In Traubenzucker + Salmiak oder Ammonsulfat waren sehr reichlich palmellaartige Bildungen zu beobachten. Bei Gegenwart von Lävulose sind die Palmellaformationen nur spärlich.

---

1) BEHRING, Zeitschr. Hyg., Bd. VII (1889). — 2) E. ROUX, Ann. Inst. Pasteur, Tome IV (1890). — 3) BEHRING, Zeitschr. Hyg., Bd. VI, p. 127 (1889). — 4) RICHARDS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXX, p. 665 (1897). — 5) WEHMER, Beitr. z. Kenntn. einheim. Pilze, Bd. I, p. 67 (1893). — 6) A. YASUDA, Bot. Mag. Tokyo, Vol. XIII, No. 149 (1899). — 7) W. SCHOSTAKOWITSCH, Flora, Erg.-Bd., 1895, p. 362. — 8) J. BACHMANN, Bot. Ztg., 1895, Bd. I, p. 107. — 9) J. DAUPHIN, Compt. rend., Tome CXXXIX, p. 482 (1904). — 10) M. RACIBORSKI, Flora 1896, p. 110.

Bei Eurotium repens hängt nach KLEBS[1]) die Bildung der Konidienträger sehr von Quantität und Qualität bestimmter Nährstoffe ab, besonders ist eine gewisse Zuckerkonzentration oder ein gewisser Kohlenhydratreichtum des Substrates erforderlich. Man kann aber die Schwelle der Konzentration auch durch Zusatz mancher Salze (KNO_3, $NaNO_3$, NaCl) herabdrücken, so daß der Pilz bereits in verdünnteren Zuckerlösungen reichlich fruktifiziert. Die Meinung von KLEBS geht dahin, daß es sich hier um osmotische Reizwirkungen der erwähnten Salze handelt. Die Perithecienbildung ist an reichlichere Ernährung geknüpft als die Konidienbildung. Die meisten Perithecien erscheinen in 20 Proz. Traubenzucker. Mucor racemosus zeigt nach KLEBS (l. c. p. 492) bezüglich der Gestaltung seiner Sporangienträger deutlichen Einfluß der Konzentration der Zuckerlösung; die Verzweigung der Fruchtträger ist in verdünnteren Lösungen rispig, in konzentrierteren doldig-traubig. Dicke der Mycelfäden variiert ebenfalls mit der Beschaffenheit der Nährlösung. In 3-proz. Zitronensäure (besonders bei Zutat von etwas Pflaumensaft entstehen aus den Sporen blasenförmige Riesenzellen. Auch die Bildung der Gemmen und Chlamydosporen wird außer durch die Temperatur auch durch Qualität und Quantität der Nährstoffe beeinflußt. SCHOSTAKOWITSCH[2]) sah, daß Mucor proliferus auf gekochtem Pflaumenfleische kultiviert, niedrige, im Aussehen der Sporangienträger sehr an Pilobolus erinnernde Vegetationen bildet; auf 3 Proz. Asparagin + 10 Proz. Glyzerin + 1 Proz. Mineralsalzen bleiben die Rasen niedrig und die Sporen keimen schon innerhalb des Sporangiums aus.

Sehr instruktiv sind die Ermittelungen von KLEBS[3]) über die chemischen Reizerfolge auf Ausbildung von Sporangien und Zygoten bei Sporodinia grandis. Stickstoffreiche Substrate begünstigen die Sporangienbildung, während die Zygotenausbildung besonders durch Zucker und Kohlenhydrate unterstützt wird, allerdings nicht in gleicher Weise, wie die nachstehende Tabelle zeigt:

Nur Sporangien auf: Arabinose, Rhamnose, Sorbit, Sorbose, Milchzucker, Raffinose, Inulin, Glykogen.

Zygotenbildung auf: Mannit, Dulcit, d-Glukose, Fruktose, Galaktose, Maltose, Rohrzucker, Dextrin.

Es können demnach stereoisomere Zucker und Hexite ganz verschieden wirken, wobei allerdings die allgemeine bessere Nährtauglichkeit der Wirkung auf Zygotenbildung ziemlich parallel zu gehen scheint. Überdies sind auch die optimalen Konzentrationen für die einzelnen Stoffe nicht gleich, und für Traubenzucker und Dulcit wurden die niedrigsten Optima ($^1/_2$—1 Proz.) gefunden. Auch wirken die Zygotenbildung begünstigenden Kohlenhydrate nicht im Vereine mit beliebigen Stickstoffquellen; so war Rohrzucker (3 Proz.) wohl mit 2 Proz. Asparagin, KNO_3, NH_4NO_3, Harnsäure wirksam, aber nicht mit Tyrosin, Leucin, Harnstoff, Kreatin u. a. Freie Säure im Überschuß, besonders wenn das Anion nicht als C-Quelle tauglich ist, hemmt die Zygotenbildung.

Bei Saprolegnia mixta zeigte KLEBS[4]), wie die Zoosporenbildung als Reizeffekt bei plötzlicher Nahrungsentziehung auftritt; in stetig erneuerter Nährlösung bleibt das Mycel steril. Eiweißstoffe wirken hier

1) G. KLEBS, Beding. d. Fortpflanzung b. einigen Algen u. Pilzen, 1896, p. 446. — 2) SCHOSTAKOWITSCH, Flora 1897, Erg.-Bd., p. 88. — 3) KLEBS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXII, Heft 1 (1898); Bot. Ztg., 1902, Bd. II, p. 177. Auch R. FALCK, Cohns Beitr. Biol., Bd. VIII, Heft 2, p. 213 (1901). — 4) KLEBS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXIII, Heft 4 (1899). Vgl. auch ibid. Bd. XXXV, Heft 1 (1900).

sehr günstig auf das Mycelwachstum und gestatten dementsprechend erst in sehr starker Verdünnung Zoosporenbildung. Analog wirkt Gelatine, und auch die Aminosäuren gestatten um so weniger Zoosporenbildung, je besser sie in ihrem Nähreffekte sind; die Zoosporenbildung erfolgt noch in 0,1 Proz. Glykokoll und 0,005 Proz. Leucin. In Kohlenhydratlösungen hört die Zoosporenbildung erst bei viel höheren Konzentrationen auf (5 Proz. Saccharose). Nach längerem Aufenthalte in guten Nährlösungen, wenn viele Stoffwechselendprodukte im Substrate angesammelt sind, oder schon bei kürzerem Aufenhalte in Flüssigkeiten von minder großem Nährwert (N-Armut) ist das Mycel nicht mehr so befähigt, mit Zoosporenbildung zu reagieren. Geringe Giftmengen schädigen die Zoosporenbildung früher als das Wachstum. Auch Oogonien bildet Saprolegnia bei beständiger Zufuhr frischer Nahrung nicht aus. In nahrungsarme Medien versetzt, schreitet jedoch ein kräftiges Mycel binnen wenigen Tagen zur Oogonienbildung. Am besten verwendet man zur Erzielung der Oogonien gute Nährlösungen in Konzentrationen, welche Zoosporenbildung nicht mehr gestatten. Besonders Phosphate reizen kräftig zur Oogonienbildung; ja Antheridien bilden sich in phosphatarmen Nährlösungen überhaupt nicht aus. Ausgezeichnete Antheridienproduktion wurde auf reinen Hämoglobinlösungen beobachtet. Gemmen erscheinen wesentlich durch starken Nahrungsmangel veranlaßt.

Über Pleomorphismus bei verschiedener Ernährung sind auch die Angaben von WAELSCH[1]) über Trichophyton zu vergleichen. Nähere Einsicht besteht in keinem der angeführten Fälle, und man muß sich vergegenwärtigen, daß möglicherweise die verschiedene Ernährungsweise erst den Anstoß zur Produktion derjenigen Stoffe und derjenigen Stoffquantitäten in der Zelle gibt, welche die eigentliche Reizursache für den formativen Erfolg abgibt. Mit der Kenntnis der Nahrung ist noch immer nicht die nähere Kenntnis der chemischen Reizursache gegeben.

Desgleichen liegen für Algen bereits viele wichtige Erfahrungen über Chemomorphosen vor. RICHTER[2]) sah bei der Kultur von Oscillaria Frölichii in Kochsalzlösung Abrundung der Zellen und Kugelbildungen, welche von der ursprünglichen Gallertscheide umhüllt blieben. Zygnemafäden werden in Salzkulturen viel dicker, Mougeotia zeigt oft unregelmäßige Ausstülpungen und Kniebildungen; Tetraspora explanata bildet größere Zellen unter teilweiser Aufgabe der Tetradenbildung, mit besonderen Gallerthüllen um jede Zelle; Stichococcus bildet in 4 Proz. NaCl vierzellige, an Rhaphidium erinnernde Verbände; Cladophora zeigt leistenartige Vorsprünge der Zellwand. Bei Spirogyra majuscula konstatierte BOKORNY[3]) unter verschiedenen Ernährungsbedingungen Variation der Gesamtform und Länge der Zellen, Lage und Breite der Chlorophyllbänder. In kalifreier Lösung zerfielen die Fäden in einzelne Zellen; Bittersalz rief verzweigte Fäden hervor. Die Zoosporenbildung von Vaucheria wird nach KLEBS[4]) bei Nahrungsmangel leichter sistiert als das Wachstum. In Mineralsalzlösung von 0,7 Proz. an wächst Vauch. repens gut, bildet jedoch keine Zoosporen; bei V. clavata liegt die Grenze über 1,5 Proz. Versetzung in Nährlösung von geeigneter Konzentration aus Wasser regt die Zoosporenbildung an. Bei Kultur in Zuckerlösung im Dunklen erlischt allmählich die Neigung zur Zoosporen-

1) L. WAELSCH, Arch. Dermatol. u. Syphil., Bd. XXXVII (1896). — 2) RICHTER, Flora 1892, p. 4. — 3) TH. BOKORNY, Biol. Centr., Bd. XII, p. 321 (1892). — 4) G. KLEBS, Beding. d. Fortpfl. (1896).

bildung. Das sonst unschädliche Kampferwasser verhindert die Zoosporenbildung; ebenso unterdrückt schwache Alkaleszenz des Mediums (0,05 Proz. K_2CO_3) die Zoosporenbildung, aber nicht das Wachstum. Auf die Bildung der Geschlechtsorgane von Vaucheria (Lichtzutritt ist hierbei in jedem Falle unerläßlich) wirken Zuckerlösungen förderlich: 4 Proz. Saccharose, 2 Proz. Trauben-, Invert- oder Malzzucker, 1 Proz. Mannit oder Dulcit. Die Wirkung erlischt allmählich bei steigender Konzentration, so daß über 10 Proz. Saccharose bereits wirkungslos ist. Anorganische Salze verzögern die Bildung der Geschlechtsorgane und fördern das vegetative Wachstum.

Hydrodictyon utriculatum erzeugt sicher Zoosporen, wenn es in heller Beleuchtung in $^1/_2$—1-proz. Nährlösung kultiviert und sodann in Wasser versetzt wird. Zucker vermag hierbei die Lichtwirkung nicht allgemein zu ersetzen, doch wirkt Maltose stark auf die Zoosporenbildung. Gametenbildung läßt sich bei Netzen mit schwacher Neigung zur Zoosporenbildung, wie es im Sommer bei Freilandexemplaren oder in größeren Kulturgefäßen erzogenen Algen der Fall ist, durch hellen sonnigen Stand in relativ wenig Wasser erreichen. Verdünnte Rohrzuckerlösung fördert den Prozeß stark, Spirogyra bringt man zur Konjugation, wenn man sie in 2—4-proz. Rohrzuckerlösung hell sonnig aufstellt. Nährsalze hemmen die Konjugationsneigung. Bei Oedogonium konnte KLEBS feststellen, daß die einmal erregte Zoosporenbildung in Rohrzuckerlösung länger andauert als in Wasser. Die geschlechtliche Vermehrung wird durch organische Salze gehemmt. Auch bei Ulothrix bewirkt 2—4 Proz. Saccharose längeres Andauern der Zoosporenbildung. Hormidium nitens zeigt bei Mangel an Nährsalzen Fadenzerfall; hierbei spielt Mangel an Kalk eine Rolle. Conferva läßt die Zoosporenbildung stark durch Maltose und noch mehr durch Inulin befördern, wobei die Konzentration innerhalb weiter Grenzen keine Rolle spielt; hierbei ist Ausschluß des Lichtes erforderlich. Andere Zuckerarten wirken nur beim Übergang von Licht in Dunkel, und sind unwirksam bei anhaltend verdunkelten Conferven, z. B. Trauben-, Frucht-, Rohrzucker, Mannit u. a. Gehemmt wird die Zoosporenbildung durch Glyzerin, Glykogen, Harnstoff, Glykokoll, Asparagin u. a. Stoffe.

Bei Chlamydomonas ließ sich durch Mangel an Nährsalzen sicher Gametenbildung hervorrufen; andererseits wird die geschlechtliche Vermehrung schon durch 0,05-proz. Nährsalze gehemmt. Einfluß der Sauerstoffspannung soll nach KOLDERUP-ROSENVINGE[1]) die Keimungsrichtung bei dem Fucaceenembryo bestimmen. Die Rhizoiden bilden sich auf der Seite der geringeren Sauerstofftension, der apikale Pol auf der gegenüberliegenden Seite.

Von formativen Reizerfolgen bei Moosen seien die interessanten Erfahrungen BENECKES[2]) für Lunularia namhaft gemacht. Im N-Hunger (weniger im PO_4-Hunger) bleiben die Sprosse kleiner, während die Rhizoiden sich mächtig verlängern. Riccia fluitans besitzt auf reinem Wasser und auf N-freien Lösungen reichlich Rhizoiden, welche auf vollständigen Nährsalzlösungen nur ganz vereinzelt erscheinen.

Für die Farne wurde zuerst durch PRANTL[3]) der hochgradige Einfluß der Ernährung auf die Ausbildung der Geschlechtsorgane auf den Prothallien dargetan. Osmunda sowie Ceratopterissporen erzeugen auf

---

1) L. KOLDERUP-ROSENVINGE, Just bot. Jahresber., 1888, Bd. I, p. 100. — 2) W. BENECKE, Bot. Ztg., 1904, Bd. I, p. 30. — 3) K. PRANTL, Bot. Ztg., 1881, p. 753.

destilliertem Wasser oder stickstoffreien Lösungen nur ameristische Prothallien, ausschließlich Antheridien tragend, während auf vollständiger Nährlösung meristische Prothallien mit beiderlei Geschlechtsorganen entstehen. Ameristische männliche Prothallien auf vollständige Nährlösung gebracht, bilden nachträglich noch Archegonien aus. Auf Ammonnitrat gediehen die Prothallien nur kümmerlich.

Formative chemische Reizwirkungen sind auch von Phanerogamen in großer Zahl bekannt, wenn auch manche Vorkommnisse, wie die als „Galmeiveilchen“ beschriebene Form der Viola lutea (var. multicaulis[1]), kaum als chemische Reizerfolge gedeutet werden können, sondern anderweitigen formativen Faktoren ihre Entstehung verdanken.

Durch anorganische Verbindungen erzeugte Chemomorphosen lassen sich namentlich an dem Wurzelsystem von Wasserkulturpflanzen unter verschiedenen Ernährungsbedingungen leicht hervorrufen. Die Länge der Wurzelverzweigungen, die Dicke der Wurzeln, die Zahl der Wurzelhaare, der Gesamthabitus des Wurzelsystems ändern sehr leicht ab unter Darreichung von verschiedenen Salzmischungen, und es sind viele Angaben über diese formativen Erfolge in den Arbeiten von PETHYBRIDGE[2]), GERNECK[3]) zusammengestellt. Von besonderem Interesse ist die Überverlängerung der Wurzeln bei N-Mangel, welche als „Etiolement aus Stickstoffhunger“ bezeichnet wurde, und allen Forschern, die sich mit den biologischen Verhältnissen der Wurzeln befaßten, aufgefallen ist[4]). Dies ist eine kombinierte Reizerscheinung, deren Vorbedingung N-Mangel ist, welche aber hinsichtlich ihrer näheren Ursachen noch nicht näher aufgehellt werden konnte. Ob sie in jeder N-freien Lösung auftreten muß, ist noch sehr die Frage. Aber auch die Sprosse und Blätter zeigen mannigfache Beeinflussungen durch die Art der Nährsalzmischung. Anatomische Veränderungen, wie Variabilität in Zahl und Wandverdickung der Bastfasern, Beschaffenheit des Holzteiles, Größe von Rindenparenchymzellen sind in den Studien von DASSONVILLE[5]) ausgiebig berücksichtigt. Zu den formativen chemischen Reizerfolgen gehören natürlich auch die auffälligen anatomischen Eigentümlichkeiten der an ihr salzreiches Substrat in der Lebensweise angepaßten Halophyten, über welche LESAGE[6]) besonders ausführlich berichtet hat.

Auch die als Nanismus bezeichnete kümmerliche Ausbildung von Pflanzen gehören mit zu chemischen formativen Erfolgen, da niemals die geringe Größe allein, sondern auch verschiedene Formabweichungen hierbei als Reizwirkungen mangelhafter Ernährung erscheinen [MÖLLER, FRANK[7])].

Vielleicht laufen auch die von LEMSTRÖM[8]) durch elektrische Ströme erzielten Erfolge auf Wachstum und Organausbildung von Kulturpflanzen wesentlich auf chemische Reizung durch elektrolytische Produkte hinaus.

---

1) H. HOFFMANN, Bot. Ztg., 1875, p. 628; Untersuch. üb. Variation (1877), p. 36. — 2) G. H. PETHYBRIDGE, Bot. Centr., Bd. LXXXVII, p. 235 (1901). — 3) R. GERNECK, Just bot. Jahresber., 1902, Bd. II, p. 301. Auch F. SCHWARZ, Zeitschr. Forst- u. Jagdwesen, 1892, p. 88. — 4) Vgl. bes. NOLL, Sitz.-Ber. Niederrhein. Ges. Bonn, 1901; PROBST, Dissert. Basel, 1901; BENECKE, l. c., p. 38, wo ausführliche Literaturangaben zusammengestellt sind. — 5) DASSONVILLE, Compt. rend., Tome CXXV, p. 794 (1897); Tome CXXVI, p. 856 (1898); Rev. gén. Bot., Tome VIII, p. 284 (1896); Tome X, p. 109 (1898). — 6) LESAGE, Rev. gén. Bot., Tome II, p. 55 (1890). — 7) H. MÖLLER, Landw. Jahrb., Bd. XIII, p. 167 (1884); FRANK, Pflanzenkrankheiten, Bd. I, p. 271 (1895). — 8) S. LEMSTRÖM, Elektrokultur, Berlin 1902.

Interessante Untersuchungen über den Einfluß der mineralischen Ernährung auf die Ausbildung des Geschlechtes bei diözischen Pflanzen verdanken wir LAURENT[1]). Allerdings waren positive Erfolge nur bei Spinacia erreichbar, während Cannabis und Mercurialis auf die Düngungsversuche nicht in bestimmter Richtung reagierten. Eine stickstoff- oder kalkhaltige Düngung erzeugte bei Spinat mehr männliche Pflanzen, während nach Darreichung von Kali oder Phosphat die weiblichen Pflanzen zahlreicher erschienen. Aber auch auf die Embryonen der gedüngten Pflanzen erstreckte sich die Beeinflussung, indem die Samen der mit N-Dünger versehenen Pflanzen mehr weibliche als männliche Individuen ergaben, und bei den mit K, PO_4 oder Ca versehenen Pflanzen das Gegenteil gefunden wurde. Hierbei ist allerdings zu beachten, daß Spinacia keine diöcische Pflanze ist, sondern stets einige Zwitterblüten entwickelt; deswegen sind die direkten Erfolge der Düngungsversuche von LAURENT kaum anders als wie als Unterdrückung der männlichen, beziehungsweise weiblichen Geschlechtsorgane vieler Blüten aufzufassen, nicht aber als Erzeugung rein eingeschlechtlicher Individuen. Eine Modifikation des Geschlechtes bei typisch diözischen Pflanzen durch chemische Reizerfolge zu erlangen, ist bis jetzt kaum gelungen[2]).

Bei der gänzlich unzureichenden Kenntnis von der Natur des formativen Reizerfolges muß hier noch von einem näheren Eingehen auf die Gallbildungen, Cecidien, überhaupt die Deformationen durch parasitische Pilze etc. abgesehen werden. Die Annahme von BEIJERINCK[3]), daß von dem Gallinsekt sezernierte Reizstoffe den Anlaß zu den oft so mächtigen Gewebswucherungen geben, welche seitens der Pflanze als Gallen um das abgelegte Ei herum gebildet werden, ist in der Tat sehr wahrscheinlich; doch ist es gänzlich unbekannt, welche Substanzen etwa in Frage kommen könnten. Für die biochemische Behandlung ist dieses Thema kaum reif, noch weniger die anderen durch mutualistische und feindliche Wechselwirkungen verschiedener Tiere und Pflanzen erzeugten formativen Reizerfolge, über die die leitenden physiologischen Gesichtspunkte durch PFEFFER[4]) in trefflicher Weise entwickelt worden sind.

§ 10.

Chemische Reizerfolge beim Befruchtungsvorgange.

Bis vor kurzer Zeit lag das Studium der Vorgänge, welche sich bei der Vereinigung von männlicher und weiblicher Geschlechtszelle abspielen und die schließlich zur Entwicklung des Embryos aus dem Produkte der Vereinigung führen, ausschließlich auf dem Felde der Morphologie. Die ausgezeichneten histologischen Studien zahlreicher Forscher, ihnen voran auf zoologischem Gebiete HERTWIGS und BOVERIS, auf botanischem Gebiete STRASBURGERS, haben ein außerordentlich merkwürdiges und kompliziertes, in seinen wesentlichen Zügen äußerst gleichförmig bei Pflanzen und Tieren wiederkehrendes Bild des Befruchtungsvorganges entrollt, in welchem die Zellkerne eine dominierende Rolle spielen, so daß die Stoffe des Kernes, die Nukleine, als das wichtigste bei der Vererbung von Eigenschaften von den Geschlechtszellen auf

1) E. LAURENT, Compt. rend., Tome CXXXVII, p. 689 (1903). — 2) Vgl. hierzu PFEFFER, Physiologie, 2. Aufl., Bd. II, p. 251 (1901). — 3) BEIJERINCK, Bot. Ztg., 1888, p. 20. — 4) PFEFFER, l. c., Bd. II, p. 209 ff.

den Embryo maßgebende Agens betrachtet zu werden pflegen [HERTWIG[1])]. BOVERI und STRASBURGER zeigten aber in neuerer Zeit, daß die Anregung zur Weiterentwicklung im befruchteten Ei von den Centrosomen und dem Kinoplasma auszugehen scheint. Und so stellt sich der Befruchtungsprozeß dem Morphologen als eine Vereinigung organisierter Elemente dar, welche gleichzeitig die Einrichtungen birgt, welche nötig sind, um die Weiterentwicklung der befruchteten Eizelle zu gewährleisten[2]). Bei voller Anerkennung dieses Standpunktes erscheint es aber auch gleichzeitig geboten, die Befruchtung und ihre Konsequenzen als kompliziertes System von Reizphänomenen anzusehen[3]), in welchem Reizerfolge der verschiedensten Art bedeutungsvollen Anteil besitzen.

Daß chemische Reizerfolge, ausgelöst durch Stoffe der Samenzellen, in Frage kommen könnten, war lange Zeit ein naheliegender Gedanke, ohne daß exakte Forschung in dieser Richtung hätte irgendwie einsetzen können. Folgenreich war hier die namentlich auf zoologischem Gebiete[4]) gemachte Wahrnehmung, daß unbefruchtete Eizellen durch verschiedenartige chemische Reizungen zur parthenogenetischen Weiterentwicklung angeregt werden können. Während die ersten Versuche von HERTWIG, MORGAN, TICHOMIROFF, DEWITZ, KOULAGINE[5]), welche sich meist kleiner Giftmengen als Reizstoffe bedienten, eine parthenogenetische Entwicklung verschiedener Tiereier nicht über die ersten Teilungsstadien hinaus erreicht hatten, gelang es LOEB[6]) 1899 auf einem neuen Wege zu zeigen, daß man Eier von Arbacia bis zum Pluteusstadium parthenogenetisch sich entwickeln lassen kann, wenn man sie auf mehrere Stunden in eine $\frac{20}{8}$-Normallösung von Magnesiumchlorid in Seewasser einlegt. Das $MgCl_2$ läßt sich durch viele andere Stoffe (KCl, $CaCl_2$, $NaCl$, Harnstoff, Rohrzucker u. a. in geeigneten Konzentrationen) ersetzen, wobei Ionisierung keine Rolle spielt, so daß man am ehesten einen osmotischen Reiz vermuten darf, welcher zur Weiterentwicklung des Eies führt. Analoge Erfolge konnte LOEB auch bei dem Anneliden Chaetopterus erzielen. Es gelang weiter aufzufinden, daß bei dem Chaetopterusei auch sehr geringe Mengen K-Ionen oder H-Ionen in derselben Richtung wie die osmotischen Reize wirksam sind. H-Ionen sind allein imstande, bei dem Seestern Asterias auf parthenogenetischem Wege Erreichung des Gastrulastadiums zu ermöglichen; bei Amphitrite (Annelide) gelang die Züchtung parthenogenetischer Larven durch Ca^{++}-Ionen. Es steht zu hoffen, daß sich auch botanische

1) O. HERTWIG, Jenaische Zeitschr. Naturwiss., Bd. XVIII, p. 2 (1885). — 2) Vgl. STRASBURGER, Bot. Ztg., 1901, Bd. II, Sp. 359; BOVERI, Verhandl. Naturf.-Vers. Hamburg, 1901, Bd. I, p. 44. — 3) Vgl. die treffenden Bemerkungen von SOLMS-LAUBACH, Bot. Ztg., 1900, Bd. II, p. 377. Kritisches auch bei O. HERTWIG, Sitz.-Ber. Berlin. Akad., 1905, p. 370. — 4) Literaturübersicht bei FÜRTH, Vergl. chem. Physiol. d. nied. Tiere, 1903, p. 602. — 5) O. u. R. HERTWIG, Zelle u. Gewebe, Bd. I, p. 289; MORGAN, Arch. Entwicklungsmechan., Bd. VIII, p. 448 (1899); TICHOMIROFF, Boll. mens. Bachicolt. Padova, 1886; DEWITZ, Biol. Centr., Bd. VII, p. 93 (1887); KOULAGINE, Zoolog. Anzeig., Bd. XXI, p. 653 (1898). — 6) J. LOEB, Amer. journ. physiol., Vol. III, p. 434; Vol. IV, p. 178 (1900); Vol. IV, p. 423 (1901); Pflüg. Arch., Bd. CIII, p. 257 (1904); LOEB, FISCHER u. NEILSON, Pflüg. Arch., Bd. LXXXVII (1901), p. 594. Ferner HUNTER, Amer. journ. physiol., Vol. VI, p. 177 (1901); A. WASSILIEFF, Biol. Centr., Bd. XXII, p. 758 (1902); LYON, Amer. journ. physiol., Vol. IX, p. 308 (1903); Y. DELAGE, Compt. rend., Tome CXXXV, p. 570, 605 (1902); Tome CXXXVII, p. 473 (1903); C. VIGUIER, ibid., Tome CXXXVI, p. 1687 (1903); J. LOEB, Studies in General Physiol. Chicago, 1905; M. H. FISCHER, Pflüg. Arch., Bd. CVI, p. 229 (1905).

Beispiele diesen schönen Entdeckungen anreihen lassen werden. Die Entwicklung unbefruchteter Eizellen unter dem Einflusse von Reizmitteln ist nun wohl im großen ganzen eine Beschleunigung eines Vorganges, welcher sich ohne Zutun eines Reizmittels oder der Samenzelle selbst nur höchst langsam und unvollständig abspielt. Dafür sprechen auch die natürlich vorkommenden Fälle von Neigung zu Parthenogenesis. Bei manchen Saprolegnien kommen kaum jemals Oogonien zur Befruchtung, und sie entwickeln sich ohne letztere regelmäßig und normal weiter. Aber auch bei höheren Pflanzen hat sich durch neuere Forschungen Parthenogenesis häufiger ergeben, als man noch bis vor kurzem angenommen hatte. Eine Neigung zur Parthenogenesis unter bestimmten Lebensbedingungen liegt aber auch vor, wenn sich in Spirogyrafäden bei Einwirkungen von Zucker- oder Salzlösungen Förderung von Parthenosporenbildung zeigt [Klebs[1])]. In allen diesen Fällen mögen gewisse Hemmungen für die Entwicklung mehr oder weniger wegfallen, die sonst in den Fällen, wo natürliche Parthenogenesis nicht vorkommt, vorhanden sind. Loeb[2]) hat die Ansicht geäußert, daß in den Fällen normal stattfindender Parthenogenesis der Reifungsprozeß selbst Stoffe produziert, welche analog den oben angeführten osmotischen und chemischen Reizursachen eine Weiterentwicklung der Eier ohne Befruchtung veranlassen. Loeb führte auch den interessanten Nachweis, daß man den schon nach wenigen Stunden in Seewasser erfolgenden Tod unbefruchteter reifer Seesterneier aufhalten kann, wenn man den geringen Gehalt des Seewassers an OH-Ionen durch etwas Säurezusatz äquilibriert. Die Eier vollenden dann nicht ihre normale Reifung, ohne daß sie getötet werden. Loeb meint deshalb, daß der normale Reifungsprozeß der Eier ein Vorgang ist, welcher zum Tode führt, wenn nicht die Befruchtung oder ein derselben analog wirkender Reiz diese Vorgänge paralysiert. Wenn unreife Eier auf geringe Mengen von H-Ionen mit Reifungseinstellung, reife Eier hingegen aber im Gegenteil mit parthenogenetischer Weiterentwicklung antworten, darf man daraus entnehmen, daß die Reizstimmung in verschiedenen Ausbildungsstadien nicht gleich ist. Will man Loebs obige Auffassung der natürlich stattfindenden Parthenogenesis aufrecht halten, so muß angenommen werden, daß die wirksamen Stoffe hier nur auf die reifen Eizellen einzuwirken vermögen. Wie jeder ontogenetische Entwicklungsprozeß, so ist auch die Ausbildung der Eizelle und ihre Entwicklung zum Embryo ein außerordentlich verwickeltes Wechselspiel zwischen reagierendem Organismus und äußeren Reizen, welches durch die variable Reaktionsfähigkeit des ersteren Aufhellungsversuchen große Schwierigkeiten entgegenstellt.

Das Gelingen künstlicher Parthenogenesis durch chemische Reize fordert natürlich auf, die Möglichkeit zu prüfen, ob nicht auch bei der natürlichen Befruchtung chemische Reizerfolge eine Rolle spielen. Schon 1785 hatte Spallanzani[3]) beobachtet, daß eine Sperma enthaltende Wasserprobe nach starkem Schütteln verminderte Wirksamkeit zeigt. Über diesen großes historisches Interesse bietenden Versuch sagt Spallanzani folgendes: „J'ai pensé que peut être l'agitation faisoit sortir de l'eau les particules spermatiques volatilisées: mais, quoique la bouteille où l'on agite l'eau spermatisée soit bouchée hermétiquement

1) Klebs, Beding. d. Fortpfl. (1896), p. 245. — 2) J. Loeb, Pflüg. Arch., Bd. XCIII, p. 59 (1902). — 3) Spallanzani, Expérienc. pour serv. à l'histoire de la génération des animaux et des plantes, Génève 1785, p. 309.

le vertu fécondante n'en est pas moiens ôtée." In weiteren Versuchen stellte er fest, daß das spermahaltige Wasser, auf verschiedene Art filtriert, sehr an Wirksamkeit verliert, und durch mehrfache Papierlage filtriert, die Wirksamkeit ganz einbüßt. Es ist bekannt, wie in der Folge bei allen vielzelligen Tieren und Pflanzen die Existenz von Samenzellen als Träger der Befruchtung festgestellt worden ist, und wie das Befruchtungsproblem ausschließlich der Morphologie zufiel. Erst die Erfolge mit künstlicher Parthenogenesis wiesen wieder auf die Anstellung von Versuchen hin, welche entscheiden sollten, ob im Sperma chemische Befruchtungsreizstoffe vorkommen. In der Tat gelang es WINKLER[1]) zu zeigen, daß Seeigelsperma an destilliertes Wasser Stoffe abgibt, welche die Eier zur Furchung anregen; die Wirksamkeit des Spermaextraktes wird durch Kochen, sowie durch 10—15-proz. Kochsalzlösung aufgehoben. Alsbald trat auch die Meinung verschiedener Forscher zutage, Enzyme im Sperma anzunehmen, welche als Befruchtungsreize wirken. So nahm PIÉRI[2]) eine wasserlösliche „Ovulase" an, und DUBOIS[3]) ließ die „Spermase" der Seeigel-Spermatozoen auf die im Ei vorhandene „Ovulose" einwirken. Doch ist es GIES[4]) nicht gelungen, die Existenz von Befruchtungsenzymen zu bestätigen. Es muß demnach die von LOEB ebenfalls geäußerte Meinung, wonach katalytisch wirksame Stoffe des Spermas als Befruchtungsreiz mit in Betracht kommen, noch weiter geprüft werden. Der Magnesiagehalt von Samen und Eiern des Seeigels bietet nach DELAGE[5]) keine Differenzen. Da nun nach MIESCHER und SCHMIEDEBERG[6]) über 96 Proz. des Lachssperma aus nukleinsaurem Protamin besteht, so hat WINKLER in Erwägung gezogen, ob nicht die chemische Reizwirkung des Sperma auf den Salzen der Nukleinsäuren beruht. Solange hierfür aber nicht der definitive Beweis erbracht ist, darf man natürlich nicht aus dem Umstande, daß die Nukleinsäureverbindungen die Hauptmasse des Sperma bilden, auf ihre überwiegende Bedeutung als Reizursache schließen. Wie erwähnt, schrieben die Morphologen zuerst dem Chromatin der Zellkerne die führende Rolle bei der Befruchtung zu; als die Identität der Hauptmasse der Chromosomen mit Nuklein ausgesprochen war [KOSSEL[7])], wurde die von SACHS[8]) schon 1882 vertretene Ansicht, daß die Befruchtung auf Nukleinzufuhr zur Eizelle hinauslaufe, zur allgemein herrschenden. Es handelte sich nun um die Entscheidung, ob die normale Kernverschmelzung mit ihren verwickelten gesetzmäßigen Erscheinungen mit zum Wesen der Befruchtung gehöre. Hierin war die 1887 von HERTWIG[9]) gemachte, von BOVERI[10]) ausgebaute Beobachtung bedeutungsvoll, daß kernlose Fragmente der Eizellen durch Sperma zur Furchung angeregt werden können und völlig normale Embryonen liefern. Da nunmehr die Kernverschmelzung nicht mehr für unentbehrlich zum Befruchtungseffekt gelten konnte, nahm BOVERI an, daß das Centrosom der Spermazelle das leitende Agens bei der Weiterentwicklung darstellt und den Vor-

---

1) H. WINKLER, Nachricht. kgl. Gesellsch. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl., 1900, Heft 2; Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXVI, p. 764 (1901). — 2) J. B. PIÉRI, Archiv. zool. expérim. et gén. (3), Tome VII, p. XXIX (1899). — 3) DUBOIS, Compt. rend. soc. biol., Tome LII, p. 197 (1900). — 4) W. J. GIES, Amer. journ. physiol., Vol. VI, p. 53 (1901). — 5) J. u. M. DELAGE, Compt. rend., Tome CXXXI, p. 1227 (1901). — 6) SCHMIEDEBERG in MIESCHER Histochem. u. physiol. Arbeit. (1897), Bd. II, p. 386. — 7) KOSSEL, Arch. Anatom. Physiol., 1893, p. 158. — 8) J. SACHS, Vorlesungen üb. Pflanzenphysiol., 1. Aufl. (1882), p. 943. — 9) O. u. R. HERTWIG, Jenaische Zeitschr. Naturwiss., Bd. XX, p. 120 (1887); ibid., p. 477. — 10) TH. BOVERI, Sitz.-Ber. Gesellsch. Morph. Phys. München, Bd. V, p. 73 (1889).

gang dirigiert. In Fällen von Parthenogenesis muß das Centrosom aber aus dem Cytoplasma der Eizelle neu entstehen und seine Funktion in analoger Weise antreten. Hier für uns haben die Effekte der Vereinigung des Sperma mit kernlosen Eizellfragmenten, welche später noch von DELAGE[1]) als „Merogonie", von RAWITZ[2]) als „Ephebogenesis" beschrieben worden sind, jedenfalls die Bedeutung, daß Reaktionen zwischen männlichen Kernsubstanzen und weiblichen Kernsubstanzen zur Befruchtung nicht notwendig stattfinden müssen.

Eine weitere wichtige Seite des so überaus interessanten Befruchtungsproblems ist die Spezifität der Spermawirkung auf die Eizelle derselben Art oder höchstens sehr nahe verwandter Species. Für die Tatsache, daß fremdes Sperma unwirksam ist, sind die schönen Untersuchungen von DUNGERN[3]) von Bedeutung, welche feststellten, daß die Spermatozoen von Seeigelarten ihre Bewegungsfähigkeit sofort einbüßen, wenn man ihnen eine genügende Menge Seestern-Eisubstanz darreicht. Diese Gifte sind keine durch Hitze leicht zerstörbaren Stoffe; sie werden durch Stoffe des normalen Kaninchenserums wie Toxine durch Antitoxine gebunden und unwirksam gemacht. Man kann in der Tat denn auch hier und da nach Zusatz von Seeigelspermatozoen und Kaninchenserum zu Asteriaseiern an letzteren einige Zellteilungen wahrnehmen, ohne daß aber ein richtiger Bastardierungseffekt zutage treten würde. Das Asteriasgift ist übrigens auch im Hautschleim dieses Seesternes enthalten. Nach v. DUNGERN enthalten die Seesterneier in ihrem Plasma aber auch Agglutinine, welche auf Seeigelspermatozoen wirken und auf das eigene Sperma wirkungslos sind; schließlich sollen in den Eiern Stoffe vorhanden sein, welche die Reaktionsfähigkeit der eigenen Spermatozoen etwas herabsetzen, so daß sie auf verschiedene Bewegungsreize nicht so stark reagieren wie fremdes Sperma: dadurch werden die eigenen Spermatozoen eher in die Lage versetzt, ohne Ablenkung auf die Eizelle zuzueilen, während die fremden leicht abgelenkt werden können. Nun ist aber die wirkliche Befruchtung von Seeigeleiern mit Seesternsperma experimentell tatsächlich möglich, wie in jüngster Zeit durch eine glänzende Entdeckung von LOEB[4]) gezeigt wurde. LOEB stellte zunächst fest, daß Eier von Strongylocentrotus mit dem eigenen Samen nur dann künstlich befruchtet werden können, wenn eine geringe Konzentration von OH-Ionen geboten wird. Man nimmt Seewasser oder VAN 'T HOFFsche Lösung [100 NaCl, 7,8 $MgCl_2$, 3,8 $MgSO_4$, 2,2 KCl, 2,0 $CaCl_2$ in der Konzentration von 0,5 Mol] mit 0,1—0,2 ccm $^1/_{10}$-Normal-NaOH oder 0,4—2,0 ccm $^5/_8$ Mol $NaHCO_3$ auf 100 ccm Lösungsmittel. Steigert man aber die OH^--Konzentration auf 0,3 bis 0,4 ccm $^1/_{10}$-Normal-NaOH, so sind die Eier gegen eigenes Sperma immun, lassen sich jedoch durch Asteriassperma erfolgreich befruchten. Die entstehenden Larven sind, ähnlich wie die parthenogenetisch gebildeten, kurzlebig und nicht widerstandsfähig. Die normale Befruchtung scheint demnach Bedingungen zur Erzielung erhöhter Resistenz zu schaffen. Übrigens haben Versuche von RONDEAU-LUZEAU[5]) auch für

1) Y. DELAGE, Compt. rend., Tome CXXVII, p. 528 (1898); Arch. zoolog. exp. (3), Tome VII, p. 383, 511 (1899). — 2) B. RAWITZ, Arch. Entwicklungsmech., Bd. XII, p. 454 (1901); WINKLER, l. c. (1901) erzielte Merogonie bei Cystosira barbata: bisher der einzige Fall auf botanischem Gebiete. — 3) E. v. DUNGERN, Zeitschr. allgem. Physiol., Bd. I, p. 34 (1901). — 4) J. LOEB, Pflüg. Arch., Bd. IC, p. 323 (1903); Univ. Californ. Publ. Physiol., Vol. I, No. 11, p. 83 (1904); Vol. II, p. 83 (1905). Vgl. auch C. HERBST, Mitteil. zool. Stat. Neapel, Bd. XVI, p. 445 (1904). — 5) RONDEAU-LUZEAU, Compt. rend. soc. biol., Tome LIII, p. 433 (1901).

unbefruchtete Froscheier ergeben, daß Veränderungen in der umgebenden Flüssigkeit auf dieselben weit energischer wirken, als auf befruchtete Eier. Unerläßlich für die Befruchtung fand LOEB die Kationen Ca und Na, von Anionen Cl und OH; die übrigen Bestandteile der VAN 'T HOFFschen Lösung kann man ohne Schaden weglassen. LOEB wirft die Frage auf, ob nicht das Meerwasser früherer geologischer Epochen der Bastardierung günstiger gewesen sei, als es zur Zeit der Fall ist!

Wie man sieht, bietet die junge „Biochemie des Befruchtungsvorganges“ bereits eine Fülle anregender Probleme, welche uns ein viel besseres Verständnis der biologischen Bedeutung der Befruchtung zu verschaffen bestimmt sind, als es bisher durch die einseitige morphologische Bearbeitung geliefert werden konnte. Daß zur weiteren erfolgreichen Fragestellung aber morphologische und physiologisch-chemische Methodik Hand in Hand herangezogen werden müssen, halte ich allerdings für unerläßlich.

§ 11.

Chemische Reizerfolge in Form von Reaktionsbewegungen.

Es kann hier nicht unsere Aufgabe sein, eine eingehende Behandlung der chemischen Reizerfolge, die als Reaktionsbewegungen von Pflanzen zutage treten, nach dem Stande der modernen Physiologie zu liefern, da die chemische Methodik nicht in allen Gebieten dieses reizphysiologischen Themas anwendbar ist und sich eigentlich darauf bisher beschränkt hat, gesetzmäßige Beziehungen zwischen der Natur der Reizursache als chemischen Stoff und dem physiologischen Reaktionserfolg auszumitteln. Bezüglich aller generell wichtiger Punkte, die außer den Bereich der chemischen Methodik fallen, sei auf die umfassende Darstellung PFEFFERS verwiesen. Zum guten Teile kann allerdings unsere Schilderung nur Hinweise bringen über Dinge, welche experimenteller Bearbeitung bereits fähig sind, derselben aber leider noch völlig entbehren. Die durch chemische Faktoren bedingten Reizbewegungen sind hier nach ihrer äußeren Erscheinungsform zu gliedern, und wir werden dasjenige, was von Krümmungsbewegungen ohne Orientierung zur Reizursache (chemonastische Reizbewegungen), Krümmungsbewegungen, welche durch Längenwachstum in bestimmter Orientierung zur Reizquelle (Chemotropismus), ferner von Ortsveränderungen freibeweglicher Pflanzen durch chemische Reize (Chemotaxis) etc. zu sagen ist, in Einzeldarstellungen hier anzufügen haben.

1. Chemische Reizwirkungen an den Tentakeln der Droserablätter und andere chemische Reizerfolge bei Insektivoren. Bekanntlich werden die Einkrümmungsbewegungen der Fangorgane an den Blättern des Sonnentaus durch verschiedene Reizursachen in sehr gleichartiger äußerer Erscheinung ausgelöst, und es scheint, als ob die Krümmung, ähnlich wie es jüngst durch FITTING für Ranken gezeigt worden ist, durch Wachstumsvorgänge vermittelt wird. DARWIN (Insectivorous Plants, 1875) hat zuerst sehr ausführlich bewiesen, wie verschiedene chemische Reize eine intensive Einkrümmung der Tentakel erzeugen. Er bewies auch, daß die Wahrnehmung des Reizes, die Aufnahme oder Perzeption des Reizes, im Köpfchen der Tentakel, ebenso wie bei mechanischer Reizung, geschieht, und schied im übrigen scharf die chemische und

die Kontaktreizbarkeit der Fangorgane. Die chemische Reizbarkeit ist außerordentlich groß und intensiv. Ein Milchtröpfchen bringt nach 45 Minuten die Einkrümmung hervor; von Ammoniaksalzen reichten außerordentlich geringe Mengen zur Erzielung des Reizeffektes hin, so daß ein Tröpfchen von Ammonphosphat von 3 Millionstel Milligramm Salzgehalt noch starke Wirkung auslöste. Die Empfindlichkeit gegen einige Ammonsalze bei verschiedener Applikation illustrieren nachstehende Versuchsergebnisse DARWINS: Es waren wirksam in Milligramm

	Ammon.-Karbonat	Ammon.-Nitrat	Ammon.-Phosphat
Auf die Drüsen der Scheibe gebracht, so daß die äußeren Tentakel indirekt beeinflußt wurden	0,0675	0,0270	0,0169
Einige Sekunden lang direkt den Drüsen äußerer Tentakel dargereicht	0,00445	0,0025	0,000423
Das Blatt eingetaucht und Zeit gelassen zur Absorption	0,00024	0,0000937	0,00000328
Die von einer Drüse absorbierte Menge, die zur Erzeugung der Aggregation in den Nachbarzellen hinreicht	0,00048		

Größere Mengen von Ammoniaksalzen können schädlich wirken. Als wirksame Reizstoffe stellte DARWIN (l. c., p. 156) außerdem folgende fest:

Na_2CO_3, $NaNO_3$, Na_2SO_4, NaH_2PO_4, Na-Citrat, -Oxalat, NaCl, NaJ, NaBr; Kaliumoxalat, Li_2CO_3, CsCl, $AgNO_3$, $CdCl_2$, $HgCl_2$, $AlCl_3$, $AuCl_3$, $SnCl_2$, Brechweinstein, As_2O_3, $FeCl_3$, CrO_3, $CuCl_2$, $NiCl_3$, $PtCl_4$.

Unwirksam waren: K_2CO_3, KNO_3, K_2SO_4, KH_2PO_4, K-Citrat, KCl, KBr, KJ, Li-Acetat, RbCl, Ca-Acetat, $Ca(NO_3)_2$, Mg-Acetat, $Mg(NO_3)_2$, $MgCl_2$, Baryt- und Strontiumsalze, $ZnCl_2$, $PbCl_2$, Alaun, $MnCl_3$, $CoCl_3$.

Da seit DARWINS Untersuchungen die chemische Reizbarkeit der Drosera überhaupt nicht mehr mit genügender Ausführlichkeit und Rücksicht auf die neuere Chemie studiert worden ist, so wäre es eine ebenso lohnende als wünschenswerte Aufgabe, diese Ergebnisse zu erweitern und kritisch zu prüfen. Von Interesse ist in DARWINS Angaben die Wirksamkeit des Na-Ions und die Unwirksamkeit des K-Ions. Ferner der Befund, daß die allermeisten Säuren stark verdünnt intensive Reizwirkungen ausüben, woraus eine Wirkung des H-Ions zu erschließen wäre. Doch fehlen hier überall Versuche mit äquivalenten Konzentrationen. Bei DARWIN sind aber auch etwa existierende hemmende Wirkungen nicht genügend berücksichtigt, und es wurde erst durch CORRENS[1]) das (bereits DARWIN in den Tatsachen bekannt gewesene) Vermögen von Kalksalzen klar festgestellt, die chemische Reizbarkeit der Droseratentakel aufzuheben. Läßt man die Blätter in 0,1-proz. Calciumnitrat einige Zeit liegen, so reagieren sie nicht mehr auf so starke Reizmittel, wie Ammonphosphat. Auch hier wäre noch die Ionenwirkung näher zu untersuchen. Narkotika wirken in analoger Weise hemmend. In DARWINS Ergebnissen tritt ferner eine Reizwirkung vieler Metallgifte zutage. Einbiegung der Tentakel verursachen aber auch viele Alkaloidsalze, wie jene des Strychnin, Chinin, Nikotin, auch Curare war wirksam. Als unwirksam zeigte sich essigsaures Morphin,

1) C. E. CORRENS, Bot. Ztg., 1896, Bd. I, p. 25.

Atropin, Veratrin, Colchicin, und auch Koffein. Digitalin wirkte als Reizstoff, ebenso Kampfer- und Kümmelölemulsin. Unwirksam waren Nelkenöl und Terpentinöl. Glyzerin bewirkte Einkrümmung. Die Bewegungen der Tentakel, welche auf Berührung mit festem Eiweiß hin erfolgen, sind sowohl durch mechanische Reizung wie durch chemische Ursachen bedingt; letztere kommen durch Entstehung peptischer Verdauungsprodukte unter dem Einflusse des Drüsenköpfchensekretes hinzu. In dem von MORREN[1]) untersuchten Falle von Drosera pinnata Labill. scheint das Blatt ohne gleichzeitige chemische Reizung durch den Fremdkörper gegen rein mechanische Reizung überhaupt nicht zu reagieren. Dionaeablätter kann man nach den Erfahrungen DARWINS (l. c., p. 265) durch mäßig konzentrierte Zuckerlösung zum Zusammenklappen anregen. Übrigens ist hier die Reizbewegung nach bloß chemischer Reizung durch Absorption geeigneter Substanzen durch die Drüschen bedeutend träger, als die bekannte Reaktion, welche auf Berührung der Filamente hin erfolgt.

Über die chemischen Reizerfolge bei den Blättern von Drosophyllum lusitanicum hat nach DARWINS Untersuchungen besonders DEWÈVRE[2]) eine Reihe weiterer Erfahrungen gesammelt.

2. Die chemonastischen Reizbewegungen der Ranken hat erst CORRENS[3]) in neuerer Zeit völlig außer Zweifel gerückt. Es handelt sich um Einkrümmungen in einer durch die Struktur und Symmetrie des Organs bestimmten Weise, gleichviel, ob der Reiz diffus oder auf irgend einer Flanke einwirkt. Bei Drosera handelt es sich um ganz analoge Reizerfolge. Bei den Ranken wird die Reizreaktion nach FITTINGS Feststellungen sicher durch Wachstumsvorgänge vermittelt.

Nach CORRENS lassen sich Ranken von Sicyos, Cyclanthera sehr gut mit verdünnter Jodlösung reizen, ohne daß Schädigung eintreten muß. Die Ranken empfinden noch eine Konzentration von 0,00155 Proz. Jod. Wirksam sind auch 2-proz. Essigsäure, 20 Sekunden langes Verweilen in absolutem Alkohol, 1-proz. arsenige Säure, Ammoniakdämpfe oder 10-proz. Chloroformwasser. Von früheren Beobachtungen sei erwähnt, daß schon MOHL[4]) bei Pisumranken geringe Einkrümmungen nach leichtem Bestreichen mit Salzsäure, Opiumlösung oder arseniger Säure beobachtete, und daß E. G. MÜLLER[5]) Einrollung von Cucurbitaceenranken sah, wenn er die Organe in sehr verdünnte Lösungen von Essigsäure, Kalilauge oder Jod brachte.

3. Chemische Reizerfolge bei Mimosa sind besonders hinsichtlich der Starrezustände festgestellt, welche nach Einwirkung von Anästheticis oder nach Sauerstoffentziehung auftreten. Dies ist sehr ausführlich in den Handbüchern der Physiologie behandelt und braucht hier nur kurz erwähnt zu werden. KRUTITZKY[6]) applizierte durch Einschnitte in die Blattkissen auch Cocainlösungen, und sah, daß die dem operierten Blattpolster benachbarten Fiedern ihre Reizempfindlichkeit gegen Kontakt verloren. Nähere kritische Analysen dieser Erscheinung wurden jedoch kaum geliefert.

4. Chemotropismus ist die Bezeichnung für (in der Regel durch Längenwachstumsprozesse vermittelte) Krümmungen, welche zu einer

1) E. MORREN, Bull. Acad. Roy. Belg. (II), Tome XL, p. 10 (1875). — 2) A. DEWÈVRE, Ann. sci. nat. Bot. (8), Tome I, p. 19 (1896). — 3) CORRENS, l. c., p. 14. — 4) H. MOHL, Bau u. Winden d. Ranken (1827), p. 66. — 5) E. G. O. MÜLLER, Cohns Beitr. Biol., Bd. IV, p. 108. — 6) P. KRUTITZKY, Script. Hort. Petropol., Tome II, p. 1 (1887).

Orientierung des Organs zu der Reizursache führen. Die Krümmungen können positiv chemotropisch sein und zum Hinwenden und Hinwachsen nach der Richtung des stärksten Reizes führen, oder als negativer Chemotropismus das Organ nach der Richtung des relativ schwächsten Reizes führen. Es handelt sich, wie bei allen Tropismen, um Unterschiedsempfindlichkeit und Wahrnehmung von Konzentrationsdifferenzen in einem bestimmten Minimum.

Auf den Chemotropismus von Pilzhyphen hat wohl BÜSGEN[1]) zuerst aufmerksam gemacht, als er darauf hinwies, daß beim Eindringen parasitischer Pilze in die Wirtspflanze chemische Reizung und Reizkrümmung der Keimhyphen eine Rolle spielen dürfte. Experimentelle Sicherstellung erfuhr die Angelegenheit sodann durch PFEFFER[2]) und MIYOSHI[3]). Man kann sehr schön die chemische Anlockung der Pilzfäden verfolgen, wenn man Blattstückchen mit Zuckerlösung unter der Luftpumpe iniciert und darauf Botrytisconidien aussäet. Die Keimhyphen wachsen dann sämtlich auf die Spaltöffnungen zu, welchen der intensivste osmotische Zuckerstrom entquillt. Als Anlockungsmittel wirken aber besonders auch Ammoniumphosphat, Dextrin, Fleischextrakt, Lecithin und Asparagin. Repulsiv sind alle Säuren, Alkalien, Alkohol, Weinstein, Kaliumchlorat, KNO_3, KCl, NaCl, $Ca(NO_3)_2$ und $MgSO_4$. Bei der durch MIYOSHI[4]) näher studierten Durchbohrung dünner Häutchen durch Pilzhyphen spielt Chemotropismus als Richtung anweisender Faktor eine wesentliche Rolle. Ionenwirkungen, osmotische und anderweitige Wirkungen unzersetzter Salzmoleküle bedürfen hier übrigens noch eines weiteren Studiums.

CORRENS[5]) machte gleichzeitig mit MOLISCH[6]) darauf aufmerksam, daß Pollenschläuche chemotropisch reizbar sind. Früher hatte schon STRASBURGER[7]) daran gedacht, daß chemische Reize die Lenkung des Pollenschlauches gegen den Griffel bedingen, doch war ein sicherer Beweis für die chemotropische Reaktionsfähigkeit der Pollenschläuche bis dahin noch nicht erbracht worden. MIYOSHI[8]) verdanken wir besonders interessante Versuche über den Chemotropismus der Pollenschläuche, in denen auch die Anlockungsmittel einigermaßen näher bestimmt worden sind. Sehr gut wirken $^1/_4$- bis 1-proz. Rohrzuckerlösung, auch Traubenzucker und Dextrin, weniger jedoch Lävulose und Milchzucker. Weiteres ist über den Pollenschlauch-Chemotropismus noch nicht bekannt.

Von den chemotropischen Erscheinungen bei wachsenden Phanerogamenwurzeln sind die Erfahrungen über Anlockung und Repulsion durch verschiedene Gase die ältesten. MOLISCH[9]), der zuerst diese Erscheinungen genauer verfolgte, bezeichnete dieselben als Aërotropismus. Man kann ohne weiteres feststellen, daß sich Reizkrümmungen nach der Seite größeren Sauerstoffgehaltes in Wasser ergeben, ebenso auch in O-armer Luft nach jener Seite, von welcher ein Diffusionsstrom

1) M. BÜSGEN, Bot. Ztg., 1893, Bd. I, p. 53. — 2) W. PFEFFER, Berichte mathem.-phys. Kl. kgl. sächs. Ges. Wiss., 1893. — 3) M. MIYOSHI, Bot. Ztg., 1894, Abt. I, p. 1. — 4) MIYOSHI, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXVIII, p. 269 (1895). — 5) CORRENS, Ber. bot. Ges., Bd. VII, p. 265 (1889). — 6) MOLISCH, Österr. bot. Zeitschr., Bd. XXXIX, p. 120 (1889). Später: Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CII (I), Juli 1893; Bot. Ztg., 1893, Abt. II, p. 378. Vgl. auch PFEFFER, Untersuch. bot. Inst. Tübingen, Bd. II, p. 656 (1888). — 7) E. STRASBURGER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XVII, p. 92 (1886). — 8) MIYOSHI, Bot. Ztg., 1894, Abt. I, p. 1; Flora 1894, p. 76. — 9) H. MOLISCH, Ber. bot. Ges., Bd. II, p. 160 (1884); Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. XC (I), p. 194 (1884). Vgl. hierzu M. E. BENNETT, Bot. Gaz., Vol. XXXVII, p. 241 (1904).

O-reicherer Luft auf die Wurzeln einströmt. Hingegen wird Repulsion beobachtet, wenn genügende Konzentrationen von CO_2, Ätherdämpfen Kampferdämpfen einseitig dargeboten werden. Schon längst war die begründete Vermutung vorhanden gewesen, daß auch von einer Seite her auf die Wurzeln einwirkende Diffusionssströme verdünnter Lösungen geeigneter Salze chemotropische Reizreaktionen auszulösen imstande sind. Doch haben erst in allerjüngster Zeit publizierte Versuche von NEWCOMBE und RHODES[1]) positive Resultate mit Natriumphosphat zu erzielen vermocht. Es ist jedenfalls noch abzuwarten, wie verbreitet solche chemotropische Erscheinungen sind, da wir es vorläufig mit einem vereinzelten Erfolge zu tun haben.

5. Chemotaxis. Daß man durch gewisse chemische Reize bei freischwimmend beweglichen Pflanzen ebenso auffallende Ansammlungen der reaktionsfähigen Organismen in bestimmten Regionen des Mediums hervorrufen kann, wie es von der Lichtwirkung auf Algenschwärmsporen schon lange bekannt war, haben zuerst die bekannten schönen Versuche von ENGELMANN (1881) über sauerstoffempfindliche Bakterien und ihre Anlockung durch Luftbläschen oder O-produzierende Grünalgen erwiesen. Bald darauf konnte PFEFFER[2]) in seiner fundamentalen Arbeit über die von ihm als Chemotaxis bezeichneten Erscheinungen beweisen, daß Richtungsbewegungen bei freibeweglichen niederen Pflanzen und Fortpflanzungszellen (Spermatozoiden) durch chemische Reize außerordentlich oft hervorgerufen werden, und für das Leben der Pflanze große Bedeutung besitzen. Dies zeigte sofort die berühmt gewordene Entdeckung PFEFFERS, daß die Samenfäden der Farne auf Äpfelsäure und deren Salze in sehr großer Verdünnung reagieren, wenn man das Reizmittel aus einer sehr feinen Kapillare in das Wasser des mikroskopischen Präparates hineindiffundieren läßt; daß die Spermatozoiden der Laubmoose aber ausschließlich auf Rohrzucker reagieren. Es ist nun überaus wahrscheinlich, daß gerade diese Stoffe es sind, welche bei der Befruchtung der Archegonien die Anlockung der Samenfäden bewerkstelligen. Aber auch für verschiedene Protisten und Bakterien konnte PFEFFER alsbald in weiter Verbreitung die chemotaktische Reizbarkeit nachweisen. 1884 gelang es STAHL[3]) zu zeigen, daß die Plasmodien von Myxomyceten ebenfalls chemotaktisch reizbar sind. Die Plasmodien fliehen Kochsalzlösung, Kaliumkarbonat, KNO_3, Zucker, Glyzerin, und werden durch Loheextrakt angelockt. Wie PFEFFER, so konstatierte auch STAHL, daß dieselbe Substanz in differenten Konzentrationen attraktiv, sowie repulsiv wirken kann. An 0,25—2 Proz. Glukose gewöhnen sich die Plasmodien mit der Zeit, obwohl sie die Lösung anfangs fliehen. Das Fuligo-Plasmodium reagiert auch auf Sauerstoff mit positiver Chemotaxis. FRANK[4]) erbrachte den Nachweis, daß die Alge Chlamydomonas tingens durch verschiedene Stoffe, wie KNO_3, NH_4NO_3, CO_2, Fleischextrakt chemotaktisch angelockt wird.

PFEFFER hat ausführlich dargelegt, wie wir in chemotaktischen Reizreaktionen eine Wahrnehmung von Konzentrationsdifferenzen oberhalb eines bestimmten Minimums zu erblicken haben. Die kleinste Menge Äpfelsäure, auf welche in reinem Wasser schwimmende Farnsamenfäden noch durch Hinzueilen reagieren, ist eine Konzentration von

1) NEWCOMBE u. ANNA L. RHODES, Bot. Gaz., Vol. XXXVII, p. 23 (1904); LILIENFELD, Ber. botan. Ges., Bd. XXIII. — 2) W. PFEFFER, Ber. bot. Ges., Bd. I, p. 524 (1883); Untersuch. bot. Inst. Tübingen, Bd. I, Heft 3, p. 363 (1884); ibid., Bd. II, p. 582 (1888). — 3) E. STAHL, Bot. Ztg., 1884, p. 145. — 4) TH. FRANK, Bot. Ztg., 1904 (I), p. 153.

0,001 Proz. Äpfelsäure. Die absolute Menge des anziehenden Stoffes ist, da in dem Volumen der Glaskapillare bei dieser Konzentration nur 1 Zweihundertmillionte Milligramm Substanz gelöst ist, eine außerordentlich kleine, kommt aber bezüglich der geringen Körpergröße der chemotaktisch sensiblen Organismen noch immer ansehnlicher in Betracht, wie die Menge von Riechstoffen, welche das menschliche Geruchsorgan im Verhältnisse der menschlichen Körpergröße noch wahrnehmen kann. Aus den Untersuchungen von PFEFFER geht auf das deutlichste hervor, daß die in einer verdünnten Lösung von Äpfelsäure schwimmenden Spermatozoiden eine konzentriertere Malatlösung in der Kapillare etwa beiläufig 30 mal so groß ist, wie die Konzentration in der umgebenden dann zu unterscheiden beginnen, wenn die Konzentration in der Kapillare Flüssigkeit. Diese Konstanz der Unterschiedsschwelle gilt übrigens allgemein für alle chemotaktischen Organismen und alle wirksamen Substanzen. Die Analogie mit dem bekannten WEBERschen „psychophysischen Gesetze“ für das Unterscheidungsvermögen der menschlichen Sinnesorgane ist vollkommen vorhanden und da die jeweils vorhandene Konzentration, um als höhere Konzentration wahrnehmbar zu werden, immer auf den Betrag $R + kR$ (wobei k für Äpfelsäure und Farnspermatozoiden 30 ist) steigen muß, so erhellt leicht, daß die Reaktion in arithmetischer Progression ansteigt, wenn die Reizgröße in geometrischer Progression zunimmt. Bezeichnet man die Reaktion (Empfindungsgröße) mit E, die zugehörige Reizstärke mit R, und die Reizschwelle, für welche $E = 0$ wird, mit s, so ist das Gesetz durch die Formel $E = C \cdot \log \frac{R}{s}$ wiedergegeben. Das WEBERsche Gesetz ist für die verschiedensten pflanzlichen Reizbewegungen in derselben Art gültig.

Wie es bei Reizbewegungen oft gefunden wird, so schlägt auch bei der Chemotaxis sehr häufig die positive Reaktion (Anlockung) bei einer gewissen kritischen Konzentration in die gegenteilige negative Reaktion (Abstoßung) um, und das obige Gesetz der Reaktionszunahme gilt daher nur innerhalb spezifisch bestimmter Grenzen. Für die Anlockung der Farnspermatozoiden durch Äpfelsäure liegt die kritische Konzentration nach PFEFFER (l. c. 1884 p. 386) etwa bei 5,0 Proz. Natriummalat. Wie zu erwarten, ist dieser kritische Punkt für eine Substanz nicht bei allen chemotaktisch reizbaren Organismen gleich, und es wird z. B. Bacterium termo durch 2 Proz. Natriummalat angezogen, Spirillum hingegen schon abgestoßen. Es läßt sich ferner gar nicht voraussagen, welcher Effekt bei vermischter Darreichung einer repulsiv wirkenden Substanz mit einem attraktiv wirkenden Stoff eintreten wird. Rohrzucker, 12 Proz., wirkt für sich allein schon stark abstoßend, auch noch nach Zusatz von 0,003 Proz. Äpfelsäure, aber nicht mehr bei Anwesenheit von 0,01 Proz. Äpfelsäure. Ferner ist bereits 1 Proz. Salpeter imstande, neben 0,003 Proz. Äpfelsäure kräftige Repulsion zu erzielen. Gibt man aber dem Farnsperma 0,5 Proz. Äpfelsäure mit 15,5 Proz. KNO_3, so überwiegt die Äpfelsäurewirkung so stark, daß die Samenfäden direkt in die Salpeterlösung hineinstürzen, woselbst sie natürlich sofort getötet werden. Besonders berühmt ist jener Versuch PFEFFERs geworden, in welchem die Samenfäden selbst durch einen Zusatz von 0,01 Proz. Quecksilberchlorid oder Strychninnitrat zu 0,01 Proz. Äpfelsäure nicht abgehalten wurden, sich in die tödlich wirkende Kapillarflüssigkeit hineinlocken zu lassen. Für Bakterien und Fleischextrakt fand PFEFFER die Reizschwelle bei 0,04 Proz., die Unter-

schiedsempfindlichkeit bei der 5-fachen Konzentration der Kapillarflüssigkeit gegenüber der Außenflüssigkeit, und den kritischen Punkt bei 25 Proz.; letztere Konzentration wirkt stärker repulsiv als die osmotisch kräftiger wirksame 20-proz. Kalisalpeterlösung.

Für die Theorie der Chemotaxis ist ferner die Beobachtung von ROTHERT[1]) sehr wichtig, daß man viele bewegliche Mikroben aus verschiedenen Verwandtschaftskreisen durch Äther- oder Chloroformlösungen in geeigneter Konzentration chemotaktisch anästhesieren kann, ohne ihre Beweglichkeit zu beeinträchtigen. Damit ist bewiesen, daß man auch hier Reizperzeption und Reizreaktion experimentell trennen kann durch auswählende Beeinflussung. Übrigens soll nach ROTHERT[2]) 0,8 Proz. Äther auf Bacillus amylobacter deutlich attraktiv wirken. Die chemotaktische Reizbarkeit muß ferner nicht in jedem Lebensstadium freibeweglicher Organismen gleich ausgebildet sein. ROTHERT konstatierte, daß die diplanetischen Zoosporen von Saprolegnia nur in ihrem zweiten Schwärmerstadium chemotaktisch reizbar sind.

Aus den Untersuchungen von ROTHERT geht weiter hervor, daß die chemotaktischen Reizbewegungen durchaus nicht einheitlicher Natur sind. Es gibt einmal eine Beschleunigung oder Hemmung der Beweglichkeit durch Reizstoffe, ähnlich wie sie DUNGERN für die Beeinflussung des Seeigelspermas durch Eisubstanzen festgestellt hat. So werden Saprolegniazoosporen durch Phosphat mehr oder weniger schnell zur Ruhe gebracht. Man kann diese Art von Reizbarkeit als Chemokinesis von der Chemotaxis scheiden. Diejenigen Reizwirkungen, welche wirklich mit der Fortbewegung in Beziehung stehen, und die als tatsächliche Chemotaxis zu gelten haben, sind nun nach den scharfsinnigen Untersuchungen ROTHERTS ebenfalls nicht einheitlich. Es gibt Reizreaktionen, welche in einer verstärkten Drehung des Mikrobenkörpers bestehen: strophische Chemotaxis; und sodann Reizreaktionen, welche in einer plötzlichen Umkehr der Bewegungsrichtung nach Überschreitung einer bestimmten Konzentrationszone bestehen, also in einer Rückzugsbewegung: apobatische Chemotaxis.

Die Wirkungssphäre chemotaktisch reagierender Zellen ist eine außerordentlich verschiedene. Während Farnspermatozoiden unseres Wissens nur auf apfelsaure Salze und diejenigen der Maleinsäure positiv chemotaktisch reagieren, und Laubmoosspermatozoiden nur auf Rohrzucker, pflegt für die meisten saprophytischen Bakterien jeder gute Nährstoff chemotaktisch anlockend zu wirken. Es fehlt aber wohl auch hier an Fällen nicht, woselbst die Zahl der anlockenden Stoffe eine beschränkte ist. So dürfte nach MIYOSHI[3]) für Chromatium Weissii der Schwefelwasserstoff als vereinzeltes wirksames Agens anzusehen sein.

Die Feststellung anlockender und repulsiv wirksamer Substanzen bei den unterschiedlichen chemotaktisch reizbaren Organismen begegnet vielen Schwierigkeiten, wie aus den grundlegenden Untersuchungen von PFEFFER so lehrreich hervorgeht. So sei nur erwähnt, wie hochgradig der Einfluß des Sauerstoffgehaltes ist, und selbst bei den besten Anlockungsmitteln, wie Fleischextrakt, würde man bei Bakterien nur Repulsionen erzielen, wenn man nicht durch Einschließung einer Luftblase im unteren Teil des Kapillarröhrchens dafür Sorge tragen würde, daß die absorbierte Sauerstoffmenge stets hinreichend groß bleibt.

1) W. ROTHERT, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XXXIX, p. 1 (1903). — 2) ROTHERT, Flora 1901, p. 381. Umkehrung der Phototaxis durch chemische Reize: J. LOEB, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 1204 (1905). Umkehr der Flimmerbewegungen: G. H. PARKER, Amer. Journ. Phys., Vol. XIII, p. 1 (1905). — 3) MIYOSHI, Journ. Coll. Sci. Tokyo, Vol. X (1897).

Von anorganischen Salzen wirken auf Bakterien im allgemeinen Kalisalze am besten anlockend, doch werden die empfindlichsten Organismen durch alle Neutral-Alkalisalze und Salze der alkalischen Erden mehr oder weniger angelockt, während minder reizbare Arten auf viele dieser Salze nicht merklich reagieren. $CaCl_2$ und $MgCl_2$ fand PFEFFER nur bei „Bacter. termo“ attraktiv. Es sei erwähnt, daß das als „Termo“ bezeichnete Bakterium immer reichlich erhalten wurde, wenn eine abgekochte Erbse für 1—2 Tage in Leitungswasser gelegt wurde und sodann Plattenkulturen angefertigt wurden; dieselben waren reich an Kolonien von lebhaft beweglichen chemotaktisch stark reizbaren Mikroben aus der Proteusgruppe. Bei den Kalisalzen fand PFEFFER nicht allein das Kali (K-Ion) für die Wirkung entscheidend; denn von äquivalenten Mengen $KClO_3$ und KH_2PO_4 wirkt ersteres merklich schwächer, und auch KCl wirkt bei der gleichen Konzentration an Kali schwächer als KH_2PO_4 und K_3PO_4. Allerdings dürfte bei dem Phosphate die Wirkung der H- und OH-Ionen in noch näher zu bestimmender Weise eingreifen. Saure und alkalische Reaktion erzeugen schon in geringen Graden Repulsionswirkungen. Erwähnenswert ist die gute Reizwirkung der Rubidiumsalze. Für Trikaliumphosphat war der Schwellenwert für verschiedene Mikroben 0,001 Proz. Konzentriertere Lösungen wirken auf Termo weniger ein als auf Spirillen und den Flagellaten Bodo saltans. Stark attraktiv wirken auf Bakterien Wittepepton und Albumosen aller Art mit und ohne Zuckerzusatz, Conglutin, schwächer Asparagin, 1 Proz. Leucin (Termo), Kreatin, Taurin, Sarkin, Carnin. Harnstoff kann indifferent sein, während er mit Zuckerzusatz, der für sich allein noch nicht zu wirken braucht (0,5 Proz.), mäßig anlockende Eigenschaften gewinnt. Glyzerin war ohne Wirkung. Anlockend wirkt 5—8 Proz. Rohrzucker; die untere Rohrzuckergrenze liegt bei Termo bei 1 Proz., für Spirillen höher. Ferner ist Traubenzucker und Dextrin wirksam, ebenso 5 Proz. Ammontartrat. 2 Proz. Natriummalat lockte Termo an und stieß Spirillen ab. Attraktiv waren noch 0,1 Proz. Kaliumlaktat, 0,5 Proz. Lecithin. Milchsaures Eisenoxydul 1 Proz. oder 0,1 Proz., ferner 1 Proz. Zinksulfat ließen eine Wirkung nicht erkennen. Indigkarmin, ebenso 1 Proz. Anilinblau lockten Termo deutlich in die Kapillare, Spirillen jedoch nicht. Trotz ihrer giftigen Eigenschaften sind Natriumsalicylat, Morphinsalze, ferner, wie schon erwähnt, Rb-Salze bemerkenswerterweise starke Anlockungsmittel. Phosphorsäure scheint keinen besonderen Reizwert zu haben für Bakterien. Für die Zoosporen von Saprolegnia jedoch hat sich in den Versuchen von STANGE[1]) herausgestellt, daß freie Phosphorsäure und deren Salze die besten chemotaktischen Reizmittel sind, besonders das K, NH_4 und das Na-Phosphat. Die Myxamöben von Chondrioderma difforme und Fuligo varians werden durch die Salze organischer Säuren, Äpfelsäure, Milchsäure, Buttersäure, ferner das (Milchsäure enthaltende) Lohedekokt, auch Asparagin angelockt. Bei Plasmodien waren die Ergebnisse nicht unzweideutig genug. Äthylalkohol wirkt allgemein repulsiv. Bezüglich weiterer Details muß auf die überaus inhaltsreiche und kritische Darstellung PFEFFERS verwiesen werden, deren Studium für jeden, welcher sich mit den chemotaktischen Erscheinungen näher befassen will, ja ganz unerläßlich ist. Erwähnt sei, daß FRANK[2]) bei der grünen und farblosen Form von Euglena gracilis keine Differenzen bezüglich der anlockenden Stoffe konstatieren konnte.

1) STANGE, Bot. Ztg., 1890, p. 107. — 2) TH. FRANK, Bot. Ztg., 1904 (I), p. 153. Bei Marchantia sind Proteinstoffe wirksam: B. LIDFORSS, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XLI, p. 65 (1904). Über Isoetes: K. SHIBATA, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 478 (1904).

In neuerer Zeit ist es auf diesem schwierigen Gebiete mehrfach mit Erfolg versucht worden, Ionenwirkungen ausfindig zu machen. Dazu waren vor allem die Farnspermatozoiden geeignet, deren Reizbarkeit gegen Äpfelsäure nach VOEGLER[1]) bei den verschiedenen Species annähernd gleich stark ist, am besten gleich nach dem Ausschlüpfen aus den Antheridien bei 15—28° C. Auf dieselben ist außer Äpfelsäure nur noch Maleinsäure wirksam, sowie 1 Proz. monobrombernsteinsaures Natron, nicht aber Asparagin, Aminoapfelsäure, Fumarsäure. Unwirksam ist aber auch im Gegensatze zu den neutralen Malaten der Apfelsäurediäthylester. OSTWALD[2]) machte in einem Referate über DRESERS Arbeit zur Pharmakologie der Apfelsäure zuerst darauf aufmerksam, daß diese Wirkungslosigkeit mit der geringen Dissoziation des Äthylesters zusammenhängen könne, und das chemotaktisch wirksame Agens im Anion der Äpfelsäure zu erblicken sei. Ein besseres Objekt für die einschlägigen Untersuchungen fand sodann BULLER[3]) in den Samenfäden von Gymnogramme Martensii, welche nicht nur von Äpfelsäure und Maleinsäure, sondern auch von anderen organischen Säuren angelockt werden: Weinsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Ameisensäure; aber auch von Phosphorsäure, KNO_3, KCl. Hier ergaben sich manche Anhaltspunkte dafür, daß diese Stoffe durch Ionenwirkung Reizeffekte auslösen, und es scheint sich um die Anionen der erwähnten Säuren, aber auch SO_4, PO_4, ferner um die Kationen K^+ und Rb^+ als wirksame Agentien zu handeln. Noch besser konnte aber GARREY[4]) auf Anregung LOEBS die Ionenwirkung bei der Chemotaxis von Flagellaten erkennen. Er brachte Kulturen von Chilomonas in eine flache Kammer und ließ aus einem kleinen Kanal der Wand die Lösung des zu untersuchenden Stoffes hineindiffundieren. Um die Einflußstelle entstand dann häufig ein von einem Ringe der Infusorien umgebener heller Hof, woran die Wirksamkeit der Substanz erkannt wird. GARREY fand nun, daß schon $^1/_{500}$ Normallösungen der Alkalihydroxyde und der Erdalkalihydroxyde durch Repulsion diese Erscheinung hervorrufen; da bei dieser Konzentration nur dissozierte Moleküle vorhanden sind, kann es sich nur um eine Wirkung der Hydroxyl-Ionen handeln. Auch beim H-Ion tritt eine ähnliche Wirkung zutage: HCl, HNO_3, H_2SO_4 erregen die Hofbildung bei $^1/_{1000}$ Normallösung. Man kann daraus auch schließen, daß die repulsive Wirkung des H^+-Ions und OH^--Ions sich wie die Wanderungsgeschwindigkeit dieser Ionen: 2 : 1 verhalten. Organische Säuren erwiesen sich bald mehr, bald weniger wirksam als ihrem Gehalt an H-Ionen bei der betreffenden Verdünnung entsprechen würde. Hier tritt offenbar die Anionenwirkung ein, so daß die Chilomonas gegen sehr verdünnte Essigsäure, Milchsäure, Buttersäure sich positiv chemotaktisch verhält. Die Halogensalze der Alkalien und der Erdalkalien haben relativ schwache Wirkungswerte. Alkalisalze besitzen ihre Grenze bei $^1/_{17}$ bis $^1/_{80}$ Normal, Erdalkalisalze aber bei $^1/_{75}$ bis $^1/_{215}$ Normal. Die Wirkung von Cl, Br, J verhält sich wie 2 : 3 : 5. Li und Na sind etwa gleich wirksam, K erheblich stärker. Die Wirkung von Mg, Ca, Ba, Sr verhält sich wie 3 : 5 : 5 : 7. Ca wirkt doppelt so stark wie K. Schwermetallsalze wirken schon bei $^1/_{1000}$ Normal. Hier summieren sich in manchen Fällen die Wirkungen der Metall-Ionen mit der H-Ionwirkung.

---

1) C. VOEGLER, Bot. Ztg., 1891, p. 641. — 2) OSTWALD, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XIII, p. 378 (1894). — 3) R. BULLER, Ann, of Bot.. Vol. XIV, p. 543 (1900). — 4) W. E. GARREY, Amer. journ. physiol., Vol. III, p. 6, 291 (1900). Über Paramaecium: J. O. W. BARRATT, Verworns Ztschr. allg. Physiol., Bd. V, p. 73 (1905).

Bei den vielen chemotaktisch wirksamen wenig dissoziierten Stoffen, wie Zucker, Albumosen, Aminosäuren, Dextrin etc. kann es sich natürlich nur um eine Wirkung der Molekel selbst handeln. Hier wie bei konzentrierten Salzlösungen hat man die Chemotaxis scharf von osmotischen Wirkungen zu trennen. Schwimmen Bakterien aus einer osmotisch wirksameren Zuckerlösung z. B. in verdünnten Fleischextrakt hinein, so ist dies nicht negative Osmotaxis, und die Reizreaktion ist nur durch die chemische Eigenart des anlockenden Stoffes ausgelöst worden. In anderen Fällen wird wiederum das Bestreben, eine osmotisch stärker wirksame Flüssigkeit zu fliehen, überwunden, durch den Zusatz eines intensiv chemotaktisch anlockenden Agens, wie es der PFEFFERsche Versuch mit 15 Proz. KNO_3 und Fleischextrakt zeigt, welcher bereits oben erwähnt wurde. Die durch Konzentrationsdifferenzen erzeugten osmotaktischen Reizbewegungen hat uns besonders MASSART[1]) näher kennen gelehrt. Osmotaktisch können natürlich nur solche Stoffe wirken, welche hinlänglich Zeit brauchen, um in das Innere der Zelle zu gelangen, nicht aber Substanzen, welche äußerst rasch die Plasmahaut passieren.

Inwiefern Galvanotropismus und Galvanotaxis als chemische Reizerfolge zu gelten haben, ist noch immer nicht entschieden. Daß Ionenwirkungen in den anzuwendenden Medien immer zur Entfaltung kommen, ist wohl kaum zu bezweifeln. Ob nun aber, wie LOEB und BUDGETT[2]) annehmen, nur solche Wirkungen mitspielen, und die Reizursache darin zu sehen ist, daß an der Anodenseite der galvanotaktisch reizbaren Mikroben die Hydroxyl-Ionen einwirken, erscheint mir noch kontrovers.

Daß die chemotaktische Reaktionsfähigkeit für die verschiedensten Organismengruppen eine sehr hohe biologische Bedeutung besitzt, ist kaum zu bezweifeln, obwohl hier mancher Punkt strittig ist. Die Chemotaxis der Bakterien ist diesen Organismen gewiß von Nutzen beim Aufsuchen von Nahrungsstoffen. Man hat ihr aber auch im Leben parasitischer Mikroben eine Rolle zugeschrieben, und HERTWIG[3]) hat die Wirkung des Tuberkulin KOCH als chemotaktische aufzufassen gesucht. Ob nun wirklich die Chemotaxis im Kampf der Leukocyten und anderer Körperzellen mit Bakterien die dominierende Rolle spielt, die ihr von manchen Seiten zugeteilt wurde, ist noch immer fraglich. Übrigens fand schon PFEFFER, daß nicht bei allen Bakterien die chemotaktische Reizbarkeit stark entwickelt ist, und Bacillus typhi, Vibrio cholerae asiaticae, sowie der Finkler-Priorsche Bacillus sind chemotaktisch anscheinend wenig empfindlich. Bei Paramaecium fand JENNINGS[4]), daß die im natürlichen Medium angesammelten organischen Zerfallsprodukte auf diese Ciliaten ausgeprägt repulsiv wirken, was man ebenfalls als nützliche Erscheinung deuten kann; es scheint hierbei die alkalische Reaktion der Flüssigkeit wirksam zu sein. Getötete Infusorien besitzen nach SALOMONSON[5]) auf andere Individuen und Species repulsive Wirkungen („Nekrophobie").

Seit den grundlegenden Beobachtungen von PFEFFER über die Befruchtung der Farnarchegonien hat man mit Recht der chemotak-

1) J. MASSART, Archiv. Biolog., Tome IX, p. 515 (1889); Bot. Centr., Bd. XLIII, p. 190 (1890); Bull. Soc. Roy. Belg. (3), Tome XXII, p. 148 (1891); Bot. Centr., Bd. L, p. 238 (1892). — 2) J. LOEB u. BUDGETT, Pflüg. Arch., Bd. LXV (1897). Üb. Galvanotaxis ferner: A. COEHN u. W. BARRATT, Verworns Ztschr. allg. Physiol., Bd. V, p. 1 (1905); CARLGREN, ib. p. 123; Wurzelkrümmungen: A. B. PLOWMAN, Amer. Journ. Scienc. 1904, p. 145. — 3) O. HERTWIG, Chem. Centr., 1891, Bd. II, p. 667; R. KLUGE, Centr. Bakter., Bd. X, p. 661 (1891). — 4) JENNINGS, Journ. of Physiol., Vol. XXI, p. 258 (1897); Amer. journ. physiol., Vol. II, p. 355 (1899). — 5) SALOMONSON, Biochem. Centr., 1903, Ref. No. 487.

tischen Reizbarkeit der Spermatozoiden eine Rolle für das Zustandekommen des Einschwärmens der Samenfäden in den Archegoniumhals zugeschrieben, und auch für die Moose, wie für Algen (Fucus) chemische Anlockungsmittel für die männlichen Geschlechtszellen angenommen. Allerdings ist es noch immer unbestimmt, wie groß die chemotaktische Wirkungssphäre der weiblichen Apparate ist, und ob tatsächlich die Direktion der Bewegung durch eine von der Eizelle ausgehende chemische Reizung modifiziert ist. Neuere Untersuchungen, z. B. jene von BULLER[1]), haben hierin noch keine eindeutigen Resultate zu liefern vermocht, besonders hinsichtlich des Durchdringens der Hülle der Eizelle selbst durch die Spermazellen. Für Farne wird Ausscheidung eines apfelsauren Neutralsalzes durch das Archegonium angenommen, für Laubmoose Sekretion von Rohrzucker; übrigens ist auf die Spermatozoiden von Sphagnum Rohrzucker ohne chemotaktische Wirkung. Was bei Fucuseiern als Lockmittel dient, läßt sich noch nicht angeben.

Chemotaxis soll nach einigen Angaben auch beim Konjugationsakte von Spirogyra mitspielen. OVERTON[2]) beobachtete, daß Bact. termo von den Konjugationsfortsätzen angelockt wird. HABERLANDT[3]) meint, daß gewisse Stoffe seitens des männlichen und des weiblichen Fortsatzes produziert werden. Der zuerst entstandene Fortsatz bestimmt den Entstehungsort des gegenüberliegenden.

Nachträgliche Ergänzungen und Berichtigungen.

Zu Band I.

p. 18. Zeile 34: Grundlegend für das Studium der Autolyse waren vor allem die Arbeiten von E. SALKOWSKI, Zeitschr. klin. Med., Bd. XVII (1890), Suppl.

p. 24. Zu Anm. 1: H. ARON, Über organische Kolloide, Biochem. Centr., Bd. III, No. 15 (1905); ED. JORDIS, Monit. scient. (4), Tome XVIII, p. 797 (1904); Zeitschr. Elektrochem., Bd. X, p. 509 (1904); H. J. HAMBURGER, Osmot. Druck u. Ionenlehre, Bd. III (1904); W. BILTZ, Chem.-Ztg., Bd. XXIX, p. 325 (1905); E. JORDIS, Zeitschr. Elektrochem., Bd. XI, p. 288 (1905); BECHHOLD, Chem. Zeitschr., Bd. IV, p. 169 (1905).

p. 25. Zeile 5: Für die Theorie der Kolloide dürfte die Natur des Lösungs- und Quellungsmittels einen nicht minder beachtenswerten Faktor darstellen, als die Natur des Sol- oder Gelbildenden Stoffes selbst. Es gibt Fälle, in denen bestimmte Stoffe mit manchen Lösungsmitteln echte Lösungen bilden, mit anderen aber kolloidale Lösungen. — Zeile 7 von unten: L. VANINO u. F. HARTL, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3620 (1904) haben Aspergilluskulturen zur Herstellung kolloidaler Metallösungen benutzt. — Zu Anm. 1: C. PAAL u. F. VOSS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3862 (1904); J. DONAU, Monatshefte Chem., Bd. XXV, p. 545 (1904): Mikrochemischer Nachweis von Gold mittels kolloidaler Färbung der Seidenfaser; N. CASTORO, Zeitschr. anorg. Chem., Bd. XLI, p. 126 (1904); A. GUTBIER u. G. HOFMEIER, ibid., Bd. XLIV, p. 225 (1905); L. VANINO, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 463 (1905).

p. 26. Zeile 3 von unten: Die wichtigen Untersuchungen von C. A. LOBRY DE BRUYN u. L. K. WOLFF, Rec. trav. chim. Pays-Bas, Tome XXIII, p. 155 (1904), haben erwiesen, daß auch echte Lösungen, und zwar Lösungen von Substanzen, die ein hohes Molekulargewicht besitzen (Saccharose, Raffinose), selbst nach sorgfältigster

1) R. BULLER, l. c. u. Quart. Journ. Microsc. Sci., 1902, Tome XLVI, p. 145. — 2) C. E. OVERTON, Ber. bot. Ges., Bd. VI, p. 68 (1888). — 3) G. HABERLANDT, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. IC (I), p. 390 (1890).

Reinigung nicht optisch leer sind, sondern das Tyndallphänomen zeigen. Somit ist auch hierin keine scharfe Grenze zwischen echten und kolloidalen Lösungen zu ziehen. — Zu Anm. 6: W. BILTZ, Nachrichten kgl. Ges. Wiss. Göttingen, 1904; L. MICHAELIS, Deutsche med. Wochenschr., 1904, p. 1535; Virch. Arch., Bd. CLXXIX, p. 195 (1905); MUCH, RÖMER u. SIEBERT, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 108 (1905); E. RAEHLMANN, Physikal. Zeitschr., Bd. IV, p. 884 (1904); H. SIEDENTOPF, Berlin. klin. Wochenschr., 1904, No. 32.

p. 27. Zeile 21: Nach V. HENRI u. A. MAYER, Compt. rend. soc. biol., Tome LVII, p. 33 (1904) werden positive Kolloide durch Radium-β-Strahleneinwirkung gefällt, während negative unverändert bleiben. — Zu Anm. 4: W. R. WHITNEY u. J. C. BLAKE, Journ. Amer. chem. soc., Vol. XXVI, p. 1339 (1904). Viskosität von Kolloiden: G. ROSSI u. O. SCARPA, Archivio di fisiol., Vol. II, p. 247 (1904).

p. 29. Zu Anm. 3: J. LOEB, Univ. Californ. Publ. Physiol., Vol. I, p. 149 (1904). — Zu Anm. 5: J. BILLITZER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CXIII, p. 1159 (1904); Zeitschr. physikal. Chem., Bd. LI, p. 129 (1905); J. PERRIN, Journ. chim. phys., Tome III, p. 50 (1905).

p. 30. Zu Anm. 2: V. HENRI u. A. MAYER, Compt. rend. soc. biol., Tome LVII, p. 33 (1904). — Zu Anm. 4: U. FRIEDEMANN, Zeitschr. klin. Med., Bd. XLVI, No. 1—2 (1905); H. BECHHOLD, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XLVIII, p. 385 (1904). — Zu Anm. 5: V. HENRI u. A. MAYER, Compt. rend. soc. biol., Tome LVI, p. 864 (1904); W. BILTZ, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3138 (1904); U. FRIEDEMANN, Zeitschr. klin. Med., Bd. LV (1905).

p. 31. Zeile 35: Bezüglich der Adsorptionswirkungen sind von besonderem Interesse die Untersuchungen von W. BILTZ, Zeitschr. Elektrochem., Bd. X, p. 937 (1904), über Schutzwirkungen von Salzen auf Eiweißlösungen.

p. 32. Zu Anm. 4: Über Gele ferner J. DUCLAUX, Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 571 (1904). Besonders die schöne Darstellung der Physikochemie der Gallerten von W. PAULI, Ergebn. d. Physiol., III. Jahrg., Bd. I, p. 155 (1904).

p. 35. Zu Anm. 5: O. BÜTSCHLI, Sitz.-Ber. Akad. München, Bd. XXXIII, p. 215 (1903).

p. 40. Zeile 26: J. TRAUBE, Pflüg. Arch., Bd. CV, p. 541 (1904); Ber. physikal. Ges., 1904. p. 326, sieht nicht die Lipoidlöslichkeit, sondern die Differenz der Oberflächenspannungen („Oberflächendruck“) als die primäre Ursache des Eindringens gelöster Stoffe in die Zelle an. — Zu Anm. 1: H. FISCHER, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 484 (1904); A. NATHANSOHN, ibid., p. 556. — Zu Anm. 6: NATHANSOHN, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XL, p. 403 (1904); W. WÄCHTER, ibid., Bd. XLI, p. 165 (1905).

p. 41. Zu Anm. 2: W. LEPESCHKIN, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XLVIII, p. 596 (1904).

p. 43. Zu Anm. 1: Über Entstehung von Kolloidmembranen bei Kontakt von Eiweißlösungen und Wasser: H. DEVAUX, Journ. Soc. Linn. Bordeaux, 6. janv. 1904; F. BLACKMAN, Residual Vitality, New Phytologist, Vol. III (1904). — Zu Anm. 5: Die Vermutung O. LOEWS, Flora, Bd. XCIV, p. 124 (1905), daß eine bestimmte Zuckerkonzentration als blütenbildender Reiz anzusehen sei, dürfte zu einseitig gefaßt sein.

p. 44. Zu Anm. 1: J. REINKE, Biol. Centr., Bd. XXIV, p. 577 (1904).

p. 47. Zu Anm. 1: C. MEZ, Flora, Bd. XCIV, p. 89 (1905).

p. 49: Aufnahme von H- u. OH-Ionen durch lebendes Plasma: O. W. BARRATT, Verworns Zeitschr. allg. Physiol., Bd. V, p. 10 (1905).

p. 50. Zeile 26: Vgl. H. FRIEDENTHAL, ibid., Bd. I, p. 56 (1901); Bd. IV, p. 44 (1904). — Zu Anm. 1: J. WALKER, Proc. roy. soc. Lond., Vol. LXXIV, p. 271 (1904).

p. 51. Zu Anm. 2: W. BILTZ, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3036 (1904).

p. 54. Zu Anm. 1: Über Superposition von gleichzeitig ablaufenden Vorgängen und den Begriff des Optimums, vgl. p. 71. Ferner F. BLACKMAN, Ann. of Bot., Vol. XIX, p. 281 (1905).

p. 55. Zu Anm. 1: H. J. S. SAND, Proc. roy. soc. Lond., Vol. LXXIV, p. 356 (1904).

p. 59. Zu Anm. 3: M. BODENSTEIN, Zeitschr. physik. Chem., Bd. XLIX, p. 41 (1904).

p. 61. Zu Anm. 9: R. VONDRAČEK, ibid., Bd. L, p. 560 (1905).

p. 62. Zeile 8: Vgl. die hochinteressanten Untersuchungen von G. BREDIG und E. WILKE, Verhandl. Naturhist.-Med. Ver. Heidelberg, N. F., Bd. VIII, p. 165 (1904), über die periodische Kontaktkatalyse von H_2O_2 durch metallisches Hg. Einschlägige Erfahrungen können einst zur Erklärung rhythmischer Prozesse im Or-

ganismus von großer Bedeutung werden. — Zu Anm. 3: L. LIEBERMANN, Pflüg. Arch., Bd. CIV, p. 119 ff. (1904).

p. 66. Zeile 3: E. REISS, Berlin. klin. Wochenschr. 1904, No. 45, hat es wahrscheinlich gemacht, daß den Enzymen eine gewisse Lipoidlöslichkeit zukommt. Adsorption von Enzymen durch Kolloide: F. DAUWE, Hofmeist. Beitr., Bd. VI, p. 426 (1905).

p. 67. Zu Anm. 1: A. OSWALD, Biochem. Centr., Bd. III, No. 12—13 (1905).

p. 68. Zeile 8 von unten: Nach Pektase schalte ein: Pektinase, Pektosinase.

p. 69. Zu Gruppe III, Oxydasen, gehören: Xanthinoxydase und Hypoxanthinoxydase; oxydieren Xanthin zu Harnsäure resp. Hypoxanthin zu Xanthin; Harnsäurespaltendes Enzym. — Zeile 10: Streiche „A . . . CO_2". Zu B: Lactacidase spaltet Milchsäure in CO_2 und C_2H_6O. Zu E. Guanase führt Guanin in Hypoxanthin über; Adenase führt Adenin in Hypoxanthin über. Zu Gruppe V der Enzyme: Formizym spaltet aus Zuckerarten Ameisensäure ab: R. KOBERT, Pflüg. Arch., Bd. XCIX, p. 116 (1903); Enzym der Milchsäuregärung: Zymase BUCHNERS, Laktolase STOKLASAS; Glukacetase zerlegt Zucker in Essigsäure.

p. 71. Zu Anm. 7: E. HERTEL, Verworns Zeitschr. allg. Physiol., Bd. IV, p. 28 (1904); F. A. F. C. WENT, Rec. trav. bot. Néerland, No. 1, p. 106 (1904).

p. 72. Hinsichtlich der Kenntnis der Wirkungsweise von „Enzymgiften" sind von Wichtigkeit die Untersuchungen von G. SENTER, Proc. roy. soc. Lond., Vol. LXXIV, p. 201 (1904) über Blutkatalase (Hämase). — Wirkung von H_2O_2 auf Enzyme: A. J. VANDEVELDE, Hofmeist. Beitr., Bd. V, p. 558 (1904); Ozon: W. SIGMUND, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 400 (1905); Radiumbestrahlung auf Trypsin: P. BERGELL u. A. BRAUNSTEIN, Med. Klin. 1905, No. 13. — Zu Anm. 1: S. SCHMIDT-NIELSEN, Hofmeist. Beitr., Bd. VI, p. 175 (1904); V. HENRI und A. MAYER, Compt. rend. soc. biol., 13. und 19. Febr. 1904.

p. 73. Antilaktase: A. SCHÜTZE, Zeitschr. Hyg., Bd. XLVIII, p. 457 (1904). Antifermente des Blutes: M. EHRENREICH, Dissert. Würzburg, 1904. Antiemulsin soll nach BEITZKE u. NEUBERG, Verhandl. Deutsch pathol. Ges., 1905, p. 160, Glukose und Galaktose zu Milchzucker kondensieren: K. LANDSTEINER, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXVIII, Heft 3 (1905). Antipepsine: O. SCHWARZ, Hofmeist. Beitr., Bd. VI, p. 524 (1905).

p. 76. H. REICHEL u. K. SPIRO, Hofmeist. Beitr., Bd. VI, p. 68 (1904), haben für das Labenzym sichergestellt, daß durch den Labungsprozeß selbst kein nachweisbarer Anteil an dem Fermentverlust anzunehmen sei.

p. 77. Hinsichtlich der Hemmung der Geschwindigkeit von Enzymreaktionen durch die Reaktionsprodukte sind von besonderem Interesse die Erfahrungen von E. F. ARMSTRONG, Proc. Roy. Soc. London, Vol. LXXIII, p. 516 (1904), über die Beeinflussung der Milchzuckerhydrolyse durch Laktase mittels Glukose, Mannose, Fruktose, Galaktose.

p. 78. Zu Anm. 2: V. HENRI, Compt. rend. soc. biol., Tome LVII, p. 173 u. 385 (1904); Archiv. di fisiol., Vol. I, p. 299; Vol. II, p. 1 u. 98 (1904); Zeitschr. physikal. Chem., Bd. LI, p. 19 (1905). — Zu Anm. 6: E. F. ARMSTRONG, Proc. Roy. Soc. Lond., Vol. LXXIII, p. 500 (1904); R. O. HERZOG, Kon. Ak. Wet. Amsterdam 1903, 23. Dez.; Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIII, p. 222 (1904); Verworns Zeitschr. allg. Physiol., Bd. IV, p. 163 (1904).

p. 79. A. W. VISSER, Reaktionsgeschwind. u. chem. Gleichgewicht u. ihre Anwendung auf Enzymwirk., Dissert. Amsterdam, 1905.

p. 80. H. P. BARENDRECHT, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XLIX, p. 456 (1904), vertritt die Hypothese, daß die katalytische Wirkung der Enzyme durch Strahlungen vermittelt werde. — Zu Anm. 3: O. LOEW, Pflüg. Arch., Bd. CII (1904). — Zu Anm. 5: M. LAMBERT u. E. MEYER, Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 1284 (1904).

p. 82. Enterokinase: W. M. BAYLISS u. E. H. STARLING, Journ. of Physiol., Vol. XXXII, p. 129 (1905). — Zu Anm. 3: C. DELEZENNE, Compt. rend. soc. biol., Tome LVI, p. 166 (1904).

p. 83. Vielleicht gibt es auch Bakteriotoxine, welche auf arteigene Mikroben stärker wirken als auf andere, und so auf künstlichem Nährboden Wachstumshemmungen erzeugen: C. EIJKMANN, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXVII, p. 436 (1904). — Ermüdungstoxine? vgl. W. WEICHARDT, Verhandl. Physiol. Gesellsch. Berlin, 4. Nov. 1904.

p. 84. Intrazelluläre Bakteriotoxine: V. C. VAUGHAN, Journ. Amer. Med. Assoc., Vol. XLIII, p. 643 (1904). — Ad Anm. 1: R. BASSENGE u. M. MAYER, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXVI, No. 3 (1904).

p. 85. Zu Anm. 4: P. M. ZIKLINSKAJA, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 427 (1904). Geschwindigkeitsgesetz der Hämolyse: V. HENRI, Compt. rend. soc. biol., Tome LVIII, p 37 (1905); Tetanolysin: H. SACHS, Berlin. klin. Wochenschr. 1904, No. 16, HENRI, Compt. rend. Tome CXL, p. 101 (1904). — Zu Anm. 9: J. BATTELLI, Compt. rend. soc. biol., Tome LVI, p. 848 (1904).

p. 86. Autolysine: L. F. RETTGERS, Centr. Physiol., 1905, Bd. XIX, p. 42. — Zu Anm. 6: J. MORGENROTH, Zeitschr. Hyg., Bd. XLVIII, p. 177 (1904). Berlin. klin. Wochenschr., 1904, p. 526; P. RÖMER, Die Ehrlichsche Seitenkettentheorie, 1904.

p. 87. Zu Anm. 2: H. SACHS, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXVII, p. 251 (1904); R. GRASSBERGER u. A. SCHATTENFROH, Über die Beziehung von Toxin und Antitoxin, 1904.

p. 88. Zu Anm. 1: Sv. ARRHENIUS, Zeitschr. Elektrochem., Bd. X, p. 661 (1904); E. v. DUNGERN, ibid., p. 783; ARRHENIUS u. MADSEN, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXVI, p. 612; L. MICHAELIS, Biochem. Centr., Bd. III, No. 1 (1904); H. KOEPPE, Pflüg. Arch., Bd. CIII, p. 140 (1904); TH. MADSEN u. L. WALBUM, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 606; ARRHENIUS, ibid., p. 1420; W. BILTZ, H. MUCH u. C. SIEBERT, Behrings Beitr. exp. Therap., Heft 10 (1905); E. P. PICK u. J. SCHWONER, Zeitschr. exp. Pathol., Bd. I, p. 98 (1905); MADSEN, WALBUM u. NOGUCHI, Acad. Roy. Sc. Danemark, 20. Mai u. 16. Dez. 1904.

p. 89. Zu Anm. 1: E. CLER u. W. DEFALLE, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 993 (1904).

p. 91. Zu Anm. 7: R. GLEGG, Journ. of Hyg, Vol. IV, p. 369 (1904); C. PRAUSNITZ, Berlin. klin. Wochenschr., 1905, No. 9.

p. 92. Zu Anm. 4: R. SCHELLER, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXVIII, Heft 1 (1905). — Zu Anm. 8: J. A. CRAW, Journ. of Hyg., Vol. V, p. 113 (1905); Agglutinierung von Hefe durch Boraxzusatz: H. v. LAER, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 333 (1905).

p. 93. Zu Anm. 3: H. BECHHOLD, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XLVIII, p. 385 (1904); M. NEISSER u. U. FRIEDEMANN, Münch. med. Wochenschr., 1904, p. 827; NEISSER, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXVI, p. 671 (1904); W. BILTZ, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XLVIII, p. 615 (1904). Pflanzliche Agglutinine: R. SCHIFF, Centr. Bakt. (II), Bd. XIII, p. 217 (1904); V. HENRI, Archiv. di fisiol., Vol. II, p. 98 (1904). — Zu Anm. 4: K. LANDSTEINER u. JAGIČ, Münch. med. Wochenschr., 1904, p. 1185; F. KIRSTEIN, Zeitschr. Hyg., Bd. XLVI, Heft 2 (1904); E. WEIL, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXVI, p. 677; Bd. XXXVII, p. 98 u. 426 (1904). Beteiligung der Bakteriengeißeln: G. DE ROSSI, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 424 (1904); Centr. Bakt. (I), Bd. XXXVI, p. 685; Bd. XXXVII, p. 106 u. 433 (1904); GIRARD-MANGIN u. V. HENRI, Compt. rend. soc. biol., Tome LVI, p. 931 (1904); R. SCHELLER, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXVI, p. 694 (1904).

p. 94. Zu Anm. 5: F. LOEFFLER, Deutsche med. Wochenschr., 1904, p. 1913, wies nach, daß noch auf 150° erhitzte Proteinsubstanzen Präzipitinbildung auslösen können; O. ROSTOSKI, Festschr. f. Salkowski, 1904; L. MICHAELIS, Deutsch. med. Wochenschr., 1904, p. 1240; R. KRAUS u. J. JOACHIM, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXVI, p. 662; Bd. XXXVII, p. 73 (1904). Präzipitinreaktion durch Mumienmaterial: J. MAYER, Münch. med. Wochenschr., 1904, p. 663; UHLENHUTH, Deutsche med. Wochenschr., Bd. VI, p. 213 (1904), erhielt jedoch nur bei Mumien bis zum Alter von 66 Jahren positive Resultate. Biochemischer Artbegriff: ABDERHALDEN, Naturwiss. Rundsch., 1904, No. 44, p. 557; H. J. HAMBURGER, Deutsche med. Wochenschr., 1905, p. 212. Zusammenfassung über Präzipitine: L. MICHAELIS, Biochem. Centr., Bd. III, No. 22 (1905); H. FRIEDENTHAL, Berlin. klin. Wochenschr., 1904, p. 339; Arch. f. Physiol. 1905.

p. 96. Zu Anm. 4: G. ROSENFELD, Centr. inn. Med., 1905, No. 14, empfiehlt zweimaliges Vornehmen einer viertelstünd. Auskochung mit Alkohol und sechsstünd. Chloroformextraktion. Sehr gut sei auch Aufschließen mit Alkohol im Bombenrohr.

p. 101. Zu Anm. 2: SHUKOFF, Chem.-Ztg., 1901, p. 1111.

p. 102. Natürl. vorkommende und synthetische gemischte Fettsäureglyzeride: H. KREIS u. A. HAFNER, Zeitschr. Unt. Nahr. Genußm., Bd. VIII, p. 641 (1904). — Zu Anm. 1: K. FARNSTEINER, ibid., p. 407. Oleodistearin im Borneotalg von Shorea und Oleodipalmitin im Kakaofett: J. KLIMONT, Monatsh. Chem., Bd. XXV, p. 929 (1904).

p. 105. Zu Anm. 1: A. KICKTON, Zeitschr. Unt. Nahr. Genußm., 1902, p. 458. KREIS, Chem.-Ztg., 1902, p. 897. — Zu Anm. 2: M. WINCKEL, Apothek.-Ztg., Bd. XX, p. 209 (1905). Die hier ausgesprochene Meinung, daß die Vanillin-HCl-Reaktion durch Enzyme bedingt ist, trifft nicht zu. UTZ, Chem. Centr. 1905, Bd. I, p. 1116. — Zu Anm. 6: G. HALPHEN, Bull. soc. chim. (3), Tome XXXIII,

p. 108 (1905).; K. FISCHER u. H. PEYAU, Zeitschr. Unt. Nahr.- u. Genußm., Bd. IX, p. 81 (1905). — Zu Anm. 7: G. HERXHEIMER, Centr. allg. Pathol., Bd. XIV, p. 841 (1903); C. DEFLANDRE, Zeitschr. wiss. Mikr., Bd. XXI, p. 76 (1904); NEUBAUER, Centr. Physiol., 1905, Bd. XIX, p. 149.

p. 106. D. HOLDE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1247 (1905), hat jüngst die Existenz natürlich vorkommender Heptadecylsäuren (Margarin- und Datursäure) wiederum gänzlich in Frage gestellt.

p. 107. Zu Anm. 5: Ölsäure: H. RONDEL, LE SUEUR, Proc. chem. soc. Lond., Vol. XX, p. 207 (1904). — Zu Anm. 8: Elaeomargarinsäure: M. KITT, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 949. — Zu Anm. 13: Chaulmoograsäure: F. B. POWER u. F. H. GORNALL, Proc. chem. soc., Vol. XX, p. 135 (1904); Journ. chem. soc. Lond., Vol. LXXXV, p. 838 (1904).

p. 109. Zu Anm. 3: WINCKEL, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 1522.

p. 111. Zeile 1 von unten: Elaidinsäure: GAWALOWSKI, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 804. — Zu Anm. 2: FARNSTEINER, Zeitschr. Unt. Nahr.- u. Genußm., Bd. VIII, p. 129 (1904), verwirft die Methode von PARTHEIL u. FERIÉ, desgleichen W. FAHRION, Zeitschr. angew. Chem., Bd. XVII, p, 1482 (1904). — Zu Anm. 3: Bromzahl: F. TELLE, Journ. pharm. chim. (6), Tome XXI, p. 111 (1905).

p. 114. Direkte Glyzerinbestimmung durch Acetonextraktion: SHUKOFF u. SCHESTAKOFF, Zeitschr. angew. Chem., 1905, p. 294.

p. 119. Zeile 1 von unten: Fragaria vesca L. Samenfett 20,85 Proz.; Jodzahl 192,3; Glyzeride der Linolsäure (81 Proz.), Linolensäure und Ölsäure: J. APARIN, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 459.

p. 122. Zu Vitis vinifera: 10 Proz. Palmitin und Stearin, ferner Linolein, Olein, Ricinolein, Linolensäureglyzerid, aber höchstens Spuren von Erucin; D_{15} = 0,9215; Jodzahl 142,8: F. ULZER u. K. ZUMPFE, Österr. Chemik.-Ztg., Bd. VIII, p. 121 (1905).

p. 123. Zu Shorea stenoptera: J. KLIMONT, Monatsh. Chem., Bd. XXV, p. 929 (1904), fand im Borneotalg Tristearin, Tripalmitin und Oleodistearin. — Zu Theobroma Cacao: KLIMONT, l. c. wies hier Oleodipalmitin nach. — Zu Bombacaceae: Adansonia digitata: 63,2 Proz. Fett; F + 34°; weißlicher Talg: BALLAND, Journ. pharm. chim. (6), Tome XX, p. 529 (1904). — Zu Callophyllum inophyllum: 50,5—55 Proz. Samenfett; F + 8°; D_{15} 0,9428, Jodzahl 92,8; Palmitin, Stearin, Olein: G. FENDLER, Apothek.-Ztg., Bd. XX, p. 6 (1905).

p. 124. Nicotiana Tabacum: 30—32 Proz. Samenfett; D_{15} 0,9232; E —25°; Jodzahl 118,6; liefert 25 Proz. Ölsäure, 15 Proz. Linolsäure, 32 Proz. Palmitinsäure, etwas Stearinsäure: G. AMPOLA u. F. SCURTI, Gazz. chim. ital., Vol. XXXIV (2), p. 315 (1904).

p. 125. Nach Cucurbita maxima schalte ein: Cayaponia cabocla Mart. 13,66 Proz. Fett von Ricinusölkonsistenz: TH. PECKOLT, Ber. pharm. Ges., Bd. XIV, p. 308 (1904). Sicydium monospermum Cogn.: 29,95 Proz. Samenfett; D_{22} = 927: PECKOLT, l. c. Anisosperma passiflora Manso: 20,83 Proz. Fett von talgartiger Konsistenz; D_{22} = 0,902: PECKOLT, l. c.

p. 126. Zu Carthamus tinctorius L. Geschälte Früchte: 50,37 Proz. Fett; F —5°; D_{15} 0,9266; Verseifungszahl 191,0; Jodzahl 142,2: G. FENDLER, Chemik.-Ztg., Bd. XXVIII, p. 867 (1904).

p. 128. Über die Fettresorption bei der Keimung von Fagus silvatica: G. SANI, Atti Accad. Linc., Vol. XIII (1904), p. 382. Ungekeimte Samen enthielten 38,19 Proz. Fett; nach 8 Keimungstagen war nur noch 5,43 Proz. vorhanden. Während das Fett der ungekeimten Samen flüssig war und die Jodzahl 108,72 besaß, war das Fett aus gekeimten Samen fast fest, mit der Jodzahl 57,47.

p. 130. Zu Anm. 2: NICLOUX, Compt. rend. soc. biol., Tome LVI, p. 839 (1904); V. HENRI u. NICLOUX, ibid., Tome LVII, p. 175 (1904); NICLOUX, Compt. rend., Tome CXXXIX, p. 143 (1904); Archiv. di fisiol., Vol. II, p. 102 (1904). — Zu Anm. 3: S. FOKIN, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 1617. — Zu Anm. 8: Desgleichen BITNII-SCHLJACHTO, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 33 (1904). — Eine vollständige Zusammenfassung der bisherigen Forschungen über tierische und pflanzliche Lipasen gab W. CONNSTEIN, Ergebn. d. Physiol., III. Jahrg., Bd. I, p. 194 (1904). Die Ricinuslipase wirkt nach CONNSTEIN nur auf die wirklichen Fette, d. h. die Glyzeride der höheren Fettsäuren; die Glyzerinester der niedrigen Fettsäuren und anderweitige Alkohol-Säureester werden nicht oder nur spurenweise angegriffen.

p. 131. Zu Anm. 1: A. E. TAYLOR, Centr. Physiol., Bd. XVIII, p. 524 (1904) für Ricinuslipase. Esterspaltung durch Lipase: H. D. DAKIN, Journ. of Physiol., Vol. XXXII, p. 199 (1905).

p. 132. Zu Anm. 3: W. CRONER, Biochem. Centr., Bd. III, No. 4 (1904).

p. 134. Zeile 10 von unten: Insbesondere spricht für die lokale Entstehung des Reservefettes die Erfahrung PFEFFERS: Jahrb. wiss. Bot., Bd. VIII, p. 510 (1872); Pflanzenphysiologie, II. Aufl., Bd. I, p. 616 (1897), daß in den unreif dem Carpell entnommenen Samen von Paeonia an Stelle der massenhaft gespeicherten Stärke Fett tritt.

p. 138. Curcuma: Wassergehalt 8,07—9,08 Proz., Rohfett 7,51—8,84 Proz. A. E. LEACH, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 1621.

p. 140. Die Rinde von Rhamnus Purshiana enthält nach H. A. D. JOWETT, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 388, 2 Proz. Fett, bestehend aus den Glyzeriden der Arachinsäure und Myristinsäure, sowie aus freier Arachinsäure.

p. 141. Die hier im Sinne A. FISCHERS gegebene Auffassung über den Fettgehalt der Holzpflanzen stützt sich nur auf mikrochemische Reaktionen und bedarf notwendig der Sicherstellung durch analytische Methoden. Ausführliche Arbeiten in dieser Richtung fehlen derzeit noch; doch muß darauf hingewiesen werden, daß VANDEVELDE (l. c., p. 140) angibt, der Fettgehalt bleibe bei Holzpflanzen das ganze Jahr hindurch annähernd gleich, während der Zuckergehalt im Winter stark zunehme. Auch hat nach brieflichen Mitteilungen von Herrn Prof. Dr. BERTHOLD an den Verf. MACH im Göttinger Laboratorium in einigen unveröffentlichten Analysen von Tiliazweigen gefunden, daß im Winter trotz des Schwindens der Stärke eine erhebliche Fettvermehrung nicht vorhanden ist. [Vgl. auch BERTHOLD, Untersuch. zur pflanzl. Organisat., II. Teil, 1. Hälfte, p. 222 (1904)]. Die im Texte gegebene Auffassung bedarf somit notwendig einer Revision.

p. 144. Zu Anm. 5: Fettbildung bei Bouillonkulturen von Bacill. pyocyaneus: S. P. BEEBE u. B. H. BUXTON, Americ. Journ. Physiol., Vol. XII, p. 466 (1905); SLOSSE, Arch. internat. de physiol., Tome I, p. 284 (1904). — Fettspaltung durch Bakterien: CONNSTEIN, Ergebn. d. Physiol., 3. Jahrg., Bd. I, p. 226 (1904).

p. 146. Nach CARRACIDO, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 1261 (1904), wird durch stärkere Eiweißdarreichung die Glyzerinbildung durch gärende Hefe gesteigert. Die Meinung des genannten Autors, daß das Glyzerin durch Umbildung der Proteinsubstanzen entstehe, wird jedoch durch kein weiteres Argument gestützt.

p. 148. Zeile 2: Nach W. HEINISCH u. J. ZELLNER, Monatsh. Chem., Bd. XXV, p. 537 (1904), besteht das Fett von Amanita muscaria zu 90 Proz aus freier Ölsäure; ferner wurden darin freie Palmitinsäure und Butyrin gefunden. Linolensäure fehlt. — Über Fettbildung bei Pilzen: A. PERRIER, Compt. rend., Tome CXL, p. 1052 (1905).

p. 149. Zu Anm. 2: E. BACHMANN, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 44 (1904).

p. 150. Zu Anm. 10: KEEGAN, Bot. Centr., Bd. XCVI, p. 575 (1904), fand in den Sporen von Lycopodium Selago 47 Proz. Fettsäureglyzeride, freie Fettsäuren und Phytosterin.

p. 153. Mikrochemische Unterscheidung von Fetten und Lecithin unter Lösung der ersteren in Aceton: C. DEFLANDRE, Zeitschr. wiss. Mikr., Bd. XXI, p. 77 (1904). — Darstellung von Lecithin aus Eigelb: E. ROAF u. E. S. EDDIE, Thompson Yates and Johnston Labor. Rep. Liverpool, Vol. VI, p. 201 (1905).

p. 154. Betaïn: A. VELICH, Zeitschr. Zuckerindustr. Böhm., Bd. XXIX, p. 14 (1904); K. ANDRLIK, ibid., Bd. XXVIII, p. 404; VL. STANEK, ibid. p. 578; VELICH u. STANEK, ibid., Bd. XXIX, p. 205. — Zu Anm. 1: E. SCHMIDT, Lieb. Ann., Bd. CCCXXXVII, p. 37 ff. (1904): Cholin. Neurin und verwandte Verbindungen.

p. 155. Zu Anm. 1: Glyzerylphosphorsäure wurde von PELOUZE zuerst synthetisch gewonnen.

p. 156. Zu Anm. 8: E. SCHULZE, Chem.-Ztg., Bd. XXVIII, p. 751 (1904). — Beweise für die unsymmetrische Lecithinformel lieferten neuestens R. WILLSTÄTTER u. K. LÜDECKE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3753 (1904), durch die Untersuchung der bei der Lecithinspaltung entstehenden linksdrehenden Glyzerinphosphorsäure: $\begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} > \overset{*}{C} < \begin{matrix} CH_2 \cdot O \cdot PO_3H_2 \\ CH_2OH \end{matrix}$. Vgl. auch FR. B. POWER u. F. TUTIN, Proc. chem. soc., Vol. XXI, p. 72 (1905).

p. 163. Nach J. H. CORIAT, Americ. Journ. Physiol, Vol. XII, p. 353 (1904), vermag Lipase Lecithin unter Bildung von Cholin und Fettsäuren zu spalten, nicht aber Pepsin oder Trypsin. Im Hirngewebe ist lecithinspaltendes Enzym zugegen. Auf pflanzenphysiologischem Gebiete fehlen Untersuchungen gänzlich.

p. 164. Zeile 1 von unten: Cholesterinreaktion von NEUBERG und RAUCHWERGER, Festschr. f. Salkowski 1904: Eine alkoholische Cholesterinlösung mit Rhamnose versetzt und mit konzentrierter H_2SO_4 überschichtet, gibt einen himbeerroten Farbenring. Die Reaktion beruht auf Bildung von Methylfurfurol und gelingt auch unter Anwendung des letzteren direkt. Nicht alle Cholesterine geben diese Probe,

so nicht Phystosterin; wohl aber Abietinsäure. — Zu Anm. 4: F. ZETZSCHE, Pharm. Centralhalle, Bd. XXXIX, p. 877 (1898); Veränderungen der Cholesterine durch Licht: E. SCHULZE u. E. WINTERSTEIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIII, p. 316 (1904).

p. 165. Zeile 10: In der Rinde von Rhamnus Purshiana fand JOWETT, Chem. Centr., 1905, Bd. 1, p. 388, einen Arachinsäureester des phytosterinartigen Rhamnol $C_{20}H_{34}O$. — Zeile 4 von unten: Nach DIELS und ABDERHALDEN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3092 (1904) entspricht die als Oxydationsprodukt des Cholesterins erhaltene Säure nicht der früher aufgestellten Formel, sondern der Zusammensetzung $C_{27}H_{44}O_4$, wodurch die früher geäußerten Ansichten über den Oxydationsprozeß und den Zerfall des Cholesterins unhaltbar geworden sind; A. WINDAUS u. G. STEIN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII. p. 3699 u. 4753 (1904), nehmen an, daß dem Cholesterin ein mit dem reduzierten Reten verwandter Kohlenwasserstoff mit 5 Ringen zugrunde liege, so daß die Cholesterine als komplizierte Terpene aufzufassen wären, die mit Fetten nichts zu tun haben.

p. 166. Auch NEUBERG u. RAUCHWERGER l. c. denken daran, daß das Cholesterin vielleicht ein retenartiges Ringsystem enthalte, da es einige Farbenreaktionen mit der vom Reten abstammenden Abietinsäure teilt.

p. 168. Phytosterin aus Vitissamen: Ampelosterin von G. SANI, Accad, Linc. (5), Vol. XIII (2), p. 551 (1904); F 129—130°; wasserfrei $C_{26}H_{43}OH$, linksdrehend: $\alpha_D 15° = -30{,}45°$ in Chloroformlösung im 100 mm Rohr.

p. 170. Nach J. SACK u. B. TOLLENS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 4105 (1904), ist das Phytosterin aus der Rinde von Roucheria Griffithiana Planch. (Linaceae) mit dem Lupeol aus Lupinensamenschalen identisch; ebenso kommt Lupeol nach ROMBURGH (zit. von SACK u. TOLLENS l. c) als Zimtsäureester in manchen Guttapercha-Sorten vor. Im Milchsaft der Alstonia costulata Miq. fanden SACK u. TOLLENS, l. c. 4110, drei phytosterinartige Stoffe: Alstol $C_{24}H_{38}O$; F 158°; $\alpha_D + 56{,}4°$; Alstonin $C_{14}H_{22}O$, F 191—2°; $\alpha_D + 49°$; Isoalstonin $C_{14}H_{22}O$, F 163°, $\alpha_D + 65{,}5°$. Aus der Rinde von Rhamnus Purshiana gewann H. A. D. JOWETT, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 388, das Rhamnol $C_{20}H_{34}O$, F 135—6°, vielleicht identisch mit Quebrachol, sowie mit dem Phytosterin der Bruceasamen (p. 168).

p. 175. WENT, Rec. trav. bot. Néerland, No. 1, p. 106 (1904) denkt daran, daß das Karotin Zellenzyme gegen zerstörende Lichtwirkungen schützen könnte. — Daß zwischen Karotinen und Phytosterinen chemische Beziehungen bestehen, nimmt neuestens auch TSCHIRCH, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 419 (1904) an. Da vor kurzem ein gelbgefärbter Kohlenwasserstoff dargestellt wurde, welcher ebenso wie das Karotin leicht oxydabel ist, das Fulven: $\begin{matrix} CH:CH \\ \vdots \\ CH:CH \end{matrix} \!\!>\! C:CH_2$, J. THIELE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXIII, p. 666 (1900), so wäre zu untersuchen, ob die Karotine irgend welche Beziehungen zu diesem haben.

p. 177. Nach E. MONTANARI, Chem. Centr. 1905, Bd. I, p. 544, ist das Tomatenkarotin nicht mit dem Möhrenkarotin identisch, sondern ist ein Dikarotin $C_{52}H_{74}$ (F 170°). — Nach TSCHIRCH, Ber. Bot. Ges., Bd. XXII, p. 414 (1904), ist die Mannigfaltigkeit der gelben Blüten- und Fruchtfarbstoffe bedeutend größer, als bisher aufgenommen war. Nach dem Spektrum, welches mit Hilfe des Quarzspektrographen angenommen wurde, lassen sich nach TSCHIRCH folgende Gruppen unterscheiden: I. Xanthokarotin(Karotin)gruppe. 3 Bänder, keine Endabsorption: Xanthokarotin der Laubblätter, Daucuskarotin, Primula, Caltha, Leontodon, Helianthus, Crocusnarben, Kerria, Geum, Viola biflora. 1a. Narcissusgruppe: 3 Bänder und ein viertes bei h—H: Narcissus, Ranunculus; 1b. Melilotusgruppe: 3 Bänder und ein viertes, sowie Endabsorption des Ultraviolett: Melilotus, Calendula, Cytisus, Citrus Aurantium; 1c. Verbascumgruppe: 2 Bänder und Endabsorption: Verbascum, Tulipa, Viola tricolor. II. Capsicumgruppe: 3 Bänder, aber stark nach Rot verschoben: Capsicum, vielleicht auch Polycystin und Lycopin. III. Xanthophyllgruppe: nur Endabsorption: Tropaeolum, Brassica, Citrus Limonum, Myristica-arillus, Peridermium, Skleroxanthin. IV. Oenotheragruppe: Band im Ultraviolett. V. Coreopsisgruppe: Band bei H—K, Ultraviolett wird durchgelassen. VI. Carthamusgruppe: Zwei Bänder im Ultraviolett.

p. 190. Zu Anm. 4: Theorie der Lävulinsäurebildung: E. ERLENMEYER jun., Journ. prakt. Chem. (2), Bd. LXXI, p. 382 (1905).

p. 197. In Col. 2 ist unter „Dulcit" Idit einzutragen.

p. 199. Anm. Zeile 1 von unten schalte ein nach „Substanzen": . . . nachdem er 2 Jahre zuvor dieses Phänomen bereits an einer „amorphen organischen Substanz" (Terpentinöl) beobachtet hatte. — Ausführliche Daten über das Drehungsvermögen optisch aktiver Stoffe bei P. WALDEN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 345 (1905).

p. 200. Für Glukose und ihre Derivate wäre nach ARMSTRONG, LOWRY und nach BEHREND u. ROTH (Anm. 7) folgende Konstitutionsformel anzunehmen:

```
OH·C————C·H
 | \H  OH/ |      OH OH
 |         |       ·  ·
C·H      H·C——C——C——H
  /  \    /        ·  ·
 /    \  /         H  H
OR     O
```

Multirotation: EUG. ROUX, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 812; C. TANRET, Bull. soc. chim. (3), Tome XXXIII, p. 337 (1905); E. RIMBACH u. O. WEBER, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. LI, p. 473 (1905). (Einfluß anorgan. Salze.) — Zu Anm. 7: C. S. HUDSON, ibid., Bd. L, p. 273 (1904); J. A. MILROY, ibid., p. 443; G. HEIKEL, Lieb. Ann., Bd. CCCXXXVIII, p. 71 (1904); R. BEHREND, ibid., p. 105.

p. 201. Von großem Interesse ist der durch A. WINDAUS u. F. KNOOP, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1166 (1905); Hofmeist. Beitr., Bd. VI, p. 392 (1905), festgestellte Übergang von Traubenzucker in Methylimidazol:

```
CH3·C——NH\
    ‖      CH
    CH—N//
```

bei Behandlung mit Zinkhydroxyd-Ammoniak in der Kälte.

p. 202. Zu Anm. 1: C. NEUBERG, Ergebn. Physiol., III. Jahrg., Bd. I, p. 385 (1904); C. NEUBERG u. W. NEIMANN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 97, 114, 127 (1905); AN. MEDWEDEW, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1646 (1905). — Zu Anm. 13: Anwendung von Orcin als Reagens auf Glukose und Fruktose: A. NEUMANN, Berlin. klin. Wochenschr., No. 41, p. 1073 (1904). — Furfurol + H_2SO_4 als Reagens auf hydroxylierte C-Verbindungen: G. GUÉRIN, Journ. pharm. chim. (6), Tome XXI, p. 14 (1905).

p. 204. Zuckertitrierung mit ammoniak. Cu-Lösung nach PAVY: M. KUMAGAWA u. K. SUTO, Festschr. f. Salkowski, p. 211 (1904). Zuckerbestimmung mit Fehlingscher Lösung: F. P. LAVALLE, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 2170 (1905). N-Bestimmung nach KJELDAHL bei Hydrazonen und Osazonen: J. MILBAUER, Zeitschr. Zuckerindustrie Böhm., Bd. XXVIII, p. 338 (1904). Gegenseitige Verdrängung von Zuckergruppen in Hydrazonen: VOTOČEK u. VONDRAČEK, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1093 (1905).

p. 205. Zu Anm. 7: R. OFNER, Monatshefte Chem., Bd. XXV, p. 611 (1904); R. KAHL, Zeitschr. Ver. Rübenzuckerindustrie, 1904, p. 1091. — Semikarbazone der Hexosen: MAQUENNE u. GOODWIN, Bull. soc. chim. (3), Tome XXXI, p. 1075 (1904). — Methylphenylhydrazinverbindungen: R. OFNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3362, 4399 (1904). Trennung und Isolierung von Zuckerarten mittels ihrer Osazone: E. VOTOČEK u. R. VONDRAČEK, ibid., p. 3854.

p. 208. Zu Anm. 4: Kritisches zur SELIWANOFF-ROSINschen Probe: F. UMBER, Festschr. f. Salkowski (1904). — Zu Anm. 5: R. OFNER, Monatshefte Chem., Bd. XXV, p. 611 u. 1153 (1904); C. NEUBERG, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 4616 (1904). Mikrochemische Anwendung: V. GRAFE, Sitz.-Ber. Wien. Akad., 2. März 1905. — Pentosenchemie: C. NEUBERG, Ergebn. Physiol., III. Jahrg., Bd. I, p. 380 (1904).

p. 209. Pentosenreaktionen: R. u. O. ADLER, Pflüg. Arch., Bd. CVI, p. 323 (1905). Zur Phloroglucinprobe: E. PINOFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 766 (1905).

p. 211. Zu Anm. 1: VOTOČEK, Ber. chem. Ges. XXXVII, p. 3859 (1904).

p. 213. Zu Anm. 7: Der von VINCENT u. MEUNIER in Rosaceenfrüchten beobachtete angebliche Oktit ist nach den Untersuchungen von G. BERTRAND, Compt. rend. Tome CXXXIX, p. 802 u. 983 (1904), ein Hexit. Anfangs als „Sorbierit" bezeichnet, stellte er sich bald als identisch heraus mit d-Idit: $CH_2OH\frac{H}{OH}\frac{OH}{H}\frac{H}{OH}\frac{OH}{H}CH_2OH$. Dieser Alkohol entsteht neben d-Sorbit bei der Reduktion von Sorbose und hängt demnach physiologisch wohl mit dem letzteren Zucker der Rosaceenfrüchte zusammen.

p. 215. Tetramethylglukose: TH. PURDIE u. J. C. IRVINE, Journ. Chem. Soc. London, Vol. LXXXV, p. 1049 (1904); Alkylierung der Galaktose: IRVINE u. A. CAMERON, ibid., p. 1071.

p. 216. Darstellung von β-Methylglykosid: L. MAQUENNE, Bull. soc. chim. (3), Tome XXXIII, p. 469.

p. 220. Zu Anm. 1: E. A. ARMSTRONG u. R. T. CALDWELL, Proc. Roy. Soc. London, Vol. LXXIII u. LXXIV (1904).

p. 222. Hydrolyse von Rohrzucker durch sehr verdünnte Säuren: ARMSTRONG u. CALDWELL, ibid., Bd. LXXIV, p. 195 (1904).

p. 223. Geschwindigkeitsgesetz der Hydrolyse von Maltose durch Maltase: V. HENRI u. CH. PHILOCHE, Compt. rend. soc. biol., Tome LVII, p. 170 (1904); Nachweis kleiner Maltosemengen neben Dextrose: J. L. BAKER u. DICK, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 1279.

p. 228. Bestimmung der Humussubstanzen in der Ackererde; C. ASCHMAN u. H. FABER, Chemik.-Ztg., Bd. XXIII, p. 61 (1899); Humussäuren: A. MAYER, Landw. Versuchst., Bd. LX, p. 475 (1904).

p. 233. Zeile 23: Nach „Phycomyces" schalte ein: . . . „sowie aus mehreren Ascomyceten und Basidiomyceten Glykogenpräparate . . ." — Zeile 5 von unten: Die Priorität der Entdeckung des Glykogens gebührt wohl CLAUDE BERNARD allein. Vgl. CLAUDE BERNARD, Ann. chim. phys. (5), Tome VIII, p. 376 (1876).

p. 234. Zeile 10: Nach „CLAUTRIAU" schalte ein: „welcher das Glykogen von Hefe, Amanita und Boletus genau studierte." — Zu Anm. 1: Z. GATIN-GRUŽEWSKA u. W. BILTZ, Pflüg. Arch., Bd. CV, p. 115 (1904); GATIN-GRUŽEWSKA, Compt. rend. 20. Juni 1904. — Zu Anm. 2: Mikrochem. Glykogennachweis: A. FISCHER, Bot. Ztg., 1905, Abt. I, p. 65, Anat. Anz., Bd. XXVI, p. 399 (1905).

p. 236. E. BUCHNER u. S. MITSCHERLICH, Zeitschr. physiol. Chemie, Bd. XLII, p. 554 (1904) fanden, daß die Hefe besonders rasch ihr Glykogen verliert, wenn man sie abpreßt, siebt, und sodann in dünner Schicht an der Luft ausbreitet; bei 35—45° ist die Hefe binnen 3—4 Stunden völlig glykogenfrei, bei Zimmertemperatur in 8 Stunden, ohne daß die Gärkraft eine Abnahme aufweist. Solche Hefe läßt sich auch zum Nachweise von Zucker im Harn verwenden, wo Zymin wegen seines Glykogengehaltes nicht brauchbar ist.

p. 238. Zu Zeile 10: Nachdem ERRERA, Bull. Soc. Belge de Microsc., 20. juin 1892, p. 154, auf Glykogenreaktion im Zellinhalte von Bakterien aufmerksam gemacht hatte, fand BEIJERINCK . . . — Zu Anm. 5: B. HEINZE, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 84 (1905). — Zu Anm. 6: HEINZE, l. c., p. 76.

p. 243. Zeile 14: Schalte ein nach „nicht": hingegen gedeihen nach BEIJERINCK, Centr. Bakt. (II), Bd. VII, p. 561 (1901); Arch. Néerland. (II), Tome VIII, p. 190 u. 319 (1903), die N-fixierenden Azotobacterformen auf Mannitnährboden, welcher nur sehr schwierig Buttersäuregärung unterhält.

p. 246. Amylalkoholbildung durch Bakterien auf Kosten von Zucker oder Kohlenhydraten findet sich mehrfach angegeben; so von PERDRIX, Ann. Inst. Pasteur, Tome V, p. 286 (1891); O. EMMERLING, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3535 (1904); H. H. PRINGSHEIM, ibid., Bd. XXXVIII, p. 486 (1905); EMMERLING, ibid., p. 953. Doch ist Genaueres über die betreffenden Mikroben und Stoffwechselprozesse noch festzustellen. A. SEGIN, Centr. Bakt. (II), Bd. XII, p. 397 (1904), fand, daß verschiedene Spaltpilze wohl Arabinose und Xylose gut verarbeiten, nicht jedoch α-Glukoheptose und Quercit.

p. 247. Nach C. WEHMER, Ber. bot. Ges., Bd. XXIII, p. 122, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 556 (1905), ist die Alkoholgärung bei Mucor auch am Luftmycel nachweisbar und ist vom Luftzutritt unabhängig.

p. 248. Zu Anm. 2: T. KRASNOSSELSKY, Centr. Bakt. (II), Bd. XIII, p. 673 (1904), fand Gärung bei Mucor spinosus, nicht aber bei Aspergillus niger. Zu Anm. 8: Vor „J. Wortmann" schalte ein: P. LINDNER, Wochenschr. Brauer., Bd. XVII, p. 173 (1900).

p. 250. Da die von der gärenden Hefe produzierte Gesamt-CO_2 nicht ausschließlich der Alkoholgärung entstammt, so ist es nicht auffallend, daß gewisse Schwankungen des Verhältnisses $\frac{C_2H_6O}{CO_2}$ während des Gärvorganges stattfinden. Nach LINDET u. P. MARSAIS, Compt. rend., Tome CXXXIX, p. 1223 (1904), übersteigt anfangs die Bildung des Alkohols die CO_2-Produktion um ein geringes, wie es der Gärungsgleichung entspricht; später wird relativ mehr CO_2 produziert, so daß sich das Verhältnis dem Werte 1 nähert. — Bestimmung des Alkohols durch Gefrierpunktserniedrigung in salzfreier Lösung: R. GAUNT, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XLIV, p. 106 (1905).

p. 251. Apparat zum Auffangen der Gärungsgase: E. HOFSTÄDTER, Centr. Bakt. (II), Bd. XII, p. 765 (1904).

p. 253. Da BUCHNER und MEISENHEIMER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 622 (1905), bei der zellfreien Gärung stets Bildung kleiner Mengen von Essigsäure (0,01 bis 0,33 Proz.) beobachteten, so sind sie geneigt, ein Enzym im Hefepreßsaft anzunehmen, welches 1 Äqu. Glukose unter Bildung von 3 Äqu. Essigsäure spaltet: Glukacetase. Zu Anm. 18: HANOW, Chemik.-Ztg., 1898, p. 747; O. EMMERLING, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3535 (1904). Essigsäurebildung

bei der alkoholischen Gärung: R. REISCH, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 572 (1905).

p. 256. Anm., Zeile 9 von unten: L. IWANOFF, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLII, p. 464 (1904).

p. 257. Nach A. HARDEN u. W. J. YOUNG, Journ. of Physiol., 1904, p. 32, sind im Hefesaft kochbeständige Stoffe zugegen, welche die Zymasewirkung fördern und wie ein Coferment wirken; diese Substanzen sind dialysierbar und durch Alkohol fällbar. — Acetondauerpräparate von Mucorarten und Aspergillus niger: S. KOSTYTSCHEW, Centr. Bakt. (II), Bd. XIII, p. 490 (1904). — Einwirkung verschiedener Stoffe auf die Gärkraft von Zymase: E. BUCHNER u. W. ANTONI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 206 (1905).

p. 258. M. RUBNER, Arch. Hyg., Bd. XLIX, p. 355 (1904), fand die Gärungswärme der Saccharose pro 1 g zu 149,5 Kal. — Zu Anm. 7: H. EULER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 53 (1905). — Zu Anm. 12: P. MAZÉ, Ann. Inst. Past., Tome XVIII, p. 277 (1904).

p. 259. Weitere Mitteilungen von E. BUCHNER und E. MEISENHEIMER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 620 (1905), berichten über ausgedehntere Erfahrungen bezüglich Bildung kleiner Milchsäurequantitäten in bakterienfreiem, mit Zucker versetztem Hefepreßsaft. Die Verfasser äußern sich hier bestimmter dahin, daß die Spaltung des Zuckers in der Alkoholgärung durch zwei Enzyme bewirkt wird: die Zymase spaltet den Zucker in Milchsäure und die Lactacidase spaltet die Milchsäure weiter in Alkohol und CO_2. Für die Vergärung der Milchsäure durch Eurotiopsis Gayoni hatte P. MAZÉ, Ann. Inst. Past., T. XVI, p. 446 (1902), Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 241 (1902), schon früher die Milchsäure als Zwischenstufe des Zuckerzerfalls aufgefaßt. Als intermediäres Produkt zwischen Glukose und Milchsäure sieht BUCHNER jetzt mit A. WOHL und J. U. NEF, Lieb. Ann., Bd. CCCXXXV, p. 254 u. 279 (1904), das Methylglyoxal oder Brenztraubensäurealdehyd: $CH_3 \cdot CO \cdot COH$ an. Vgl. auch WINDAUS u. KNOOP, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1167 (1905); E. ERLENMEYER JUN., Journ. prakt. Chem., Bd. LXXI, p. 382 (1905).

p. 262. Hemmung durch Metalle: L. NATHAN, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 289 (1905).

p. 263. Wenn es richtig ist, die alkoholische Gärung als einen Doppelprozeß aufzufassen, bei welchem die Milchsäurebildung aus Zucker durch Enzymwirkung den ersten Akt darstellt, so dürfen wir auch die Milchsäuregärung des Zuckers nicht mehr als ausschließlich bakteriellen Prozeß innerhalb der Pflanzenwelt hinstellen.

p. 269. Kaum sind die ersten Anhaltspunkte zur Auffassung der Milchsäuregärung als enzymatischer Vorgang gewonnen, so besitzt das problematische Enzym schon eine Anzahl wenig harmonierender Benennungen. BUCHNER u. MEISENHEIMER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 621 (1904), schlagen im Anschlusse an die Auffassung der Alkoholgärung als Doppelprozeß vor, dasjenige Enzym, welches Zucker in Milchsäure überführt, als Zymase zu bezeichnen, während das Enzym, welches die Milchsäure in $C_2H_6O + CO_2$ spaltet, Lactacidase heißen soll. STOKLASA, Centr. Bakt. (II), Bd. XIII, p. 86 (1904), Ber. Bot. Ges., Bd. XXII, p. 460 (1904) nennt das Zucker in Milchsäure zerlegende Enzym Lactolase.

p. 271. Zu Anm. 4: E. A. ROTHMANN, Centr. Bakt. (I), Bd. XXXVII, p. 491 (1904).

p. 272. Zeile 22 schalte ein: „und überhaupt ist der Platz der hier besprochenen Stoffwechselvorgänge unter den ‚Gärungen‘ ein höchst unsicherer und fragwürdiger. Daß es sich um sehr verschiedenartige Erscheinungen bei der sogenannten ‚schleimigen Gärung‘ handelt, ist wohl außer Zweifel“.

p. 276. Nicht invertierende Hefen: H. v. LAER, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 550 (1905).

p. 278. Zu Anm. 4: BOKORNY, Centr. Bakt (II), Bd. XIV, p. 527 (1905).

p. 279. Geschwindigkeit der Maltosewirkung und Hemmung der Maltosespaltung durch Gegenwart von Traubenzucker oder Fruktose: V. HENRI u. M[lle] PHILOCHE, Compt. rend. soc. biol., 29. juillet 1904.

p. 280. BOURQUELOT u. H. HÉRISSEY, Compt. rend. Tome CXXXIX, p. 874 (1904), haben jüngst über Untersuchungen berichtet, welche tatsächlich die allgemeine Verbreitung von Trehalase in Pilzgeweben erwiesen haben.

p. 282. Anm. 11: E. F. ARMSTRONG, Proc. Roy. Soc. Lond., Vol. LXXIV, p. 188 (1904), hat jedoch Einwände gegen die Meinung von BOURQUELOT hinsichtlich einer Beimengung geringer Laktasemengen im Emulsin erhoben. Verbreitung von Milchzucker spaltenden Enzymen in Pflanzen: BRACHIN, Journ. pharm. chim., 1. Oct. 1904.

p. 283. Spaltung von Triacetylglukose durch Bakterien- (und Speichel-) Enzyme: J. E. HINKINS, Amer. chem. journ., Vol. XXXIV, p. 164 (1905).

p. 288. Glykogenlösendes Enzym der Hefe: W. HENNEBERG, Centr. Bakt. (II), Bd. XIII, p. 102 (1904).

p. 291. Zu Anm. 1: OMELIANSKI, Lafars Handb. techn. Mykol., Bd. III, p. 245 (1905). — Pektingärung: J. BEHRENS, ibid., p. 269. Das zu supponierende, von den Bakterien produzierte pektinlösende Enzym wurde als Pektosinase bezeichnet. — Cytase bei Bakterien: L. R. JONES, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 257 (1905).

p. 295. Zu Anm. 6: S. CONDELLI, Gazz. chim. ital., Vol. XXXIV (1904). — Holzzersetzung durch Pilze: J. LINDROTH, Naturwiss. Zeitschr. Landw., Bd. II, p. 393 (1904). C. v. TUBEUF, Lafars Handb. techn. Mykol., Bd. III, p. 286 (1905).

p. 296. Zu Anm. 1: O. EMMERLING, ibid., Bd. I, p. 429 (1904).

p. 298. Zu Anm. 2: Verbrennliche gasförmige Kohlenstoffverbindungen in der Luft: H. WOLPERT, Arch. Hyg., Bd. LII, p. 151 (1904), fand in der freien Außenluft von Berlin hiervon mindestens 0,015 Promille oder etwa 4,5 Proz. des Gesamt-CO_2-Gehaltes. In 100 cbm Pariser Stadtluft fand A. TRILLAT, Bull. soc. chim. (3), Tome XXXIII, p. 393 (1905), 47—55 mg Formaldehyd.

p. 301. Zu Anm. 19: Verarbeitung von Calciumlaktat durch den anaëroben Bacill. holobutyricus: L. PERDRIX, Compt. rend. soc. biol., Tome LVII, p. 481 (1904). — Hier ist ferner die wichtige Feststellung von P. MAZÉ, Ann. Inst. Past., Tome XVI, p. 446 (1902); Compt. rend., Tome CXXXIV, p. 241 (1902), aufzunehmen, wonach Eurotiopsis Gayoni Milchsäure unter Bildung von Äthylalkohol und CO_2 verarbeitet.

p. 303. Zeile 3: Über die Beziehungen zwischen Zucker und Aminosäuren: C. NEUBERG, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 134 (1905).

p. 313. Zeile 8: Unter der Annahme, daß die kristallinischen Aufbauelemente der Stärkekörner aus quellbaren, den Eiweißkristallen analogen Amylosekristallen bestehen, lassen sich die wesentlichen Grundzüge der MEYERschen Theorie aufrecht erhalten. — Zu Anm. 1: H. FISCHER, Beihefte bot. Centr., Bd. XVIII (1), p. 409 (1905).

p. 315. Jodstärke: M. PADOA u. B. SAVARÉ, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 1593.

p. 317. Zu Anm. 1: Fettsäureester der Stärke: A. KEDIASCHWILI, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 1029.

p. 318. Nach EUG. ROUX, Compt. rend., Tome CXL, p. 410 (1905), gelingt es, die Amylocellulose (α-Amylose) durch Erhitzen auf 150° in Granulose überzuführen, und wenn das Erhitzen nicht zu lange gewährt hat, so ist der Prozeß reversibel.

p. 323. Zu Anm. 10: HOR. T. BROWN, Zeitschr. gesamt. Brauwes., Bd. XXVIII, p. 97 (1905). — Aufschließen der Stärke mit alkohol. KOH: O. LIETZ, Ber. pharm. Ges., 1902, p. 253. Quantitative Stärkebestimmung durch Fällung der verkleisterten Stärke durch Jod bei Gegenwart von Natriumacetat: A. KAISER, Chem.-Ztg., 1902, p. 180.

p. 330. Zu Anm. 11: E. GODLEWSKI, Allg. Brauer- u. Hopfenztg., Bd. XLIV, No. 199 (1904). — Zu Anm. 13: T. TAKAHASHI, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. VI, p. 439 (1905).

p. 331. Zu Anm. 1: Einwände bei P. MAZÉ, Ann. Inst. Past., Tome XVIII, p. 378 u. 535 (1904); J. STOKLASA, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 460 (1904), gab an, daß bei der anaëroben Atmung keimender Samen ebenso Milchsäure als Intermediärprodukt aus Zucker entsteht, wie bei der alkoholischen Hefegärung.

p. 337. Zu Anm. 1: Anatomie des Maisskutellums: ETH. SARGANT und AGN. ROBERTSON, Ann. of Bot., Vol. XIX, p. 115 (1905).

p. 339. Zu Anm. 5: Versuche von SACHAROW, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 298 (1905) sollen sogar beweisen, daß ohne Sauerstoffzutritt auch Wirkung fertig gebildeter Diastase nicht statthat. — Einfluß des Verflüssigungszustandes der Stärke auf die diastatische Hydrolyse: A. FERNBACH u. J. WOLFF, Compt. rend., Tome CXL, p. 1067 (1905).

p. 344. Hemmung der Amylasewirkung durch Säureamide: J. EFFRONT, Compt. rend. soc. biol., Tome LVII, p. 234 (1904); Hemmung durch Gips: W. WINDISCH u. H. BODEN, Wochenschr. Brauerei, No. 49. — Zur Kritik der Arbeiten über Diastasehemmung: J. S. FORD, Zeitschr. Spiritusind., Bd. XXVIII, No. 1 (1905).

p. 350. Über Dextrin: J. MOREAU, ref. von Windisch, Wochenschr. Brauerei, Bd. XXII, No. 3—5 (1905). Die Trennung geschah mittels fraktionierter Barytfällung. Das Reduktionsvermögen der Dextrinpräparate wird auf Zuckerbeimengung zurückgeführt.

p. 351. Zu Anm. 4: Vgl. hingegen GRÜTERS, Zeitschr. angew. Chem., 1904, p. 1169; H. OST, ibid., p. 1663; E. JALOWETZ, ibid., Bd. XVIII, p. 171 (1905).

p. 352. J. MOREAU, Wochenschr. Brauerei, Bd. XXII, p. 37 (1905) nimmt an, daß schon zu Beginn der Hydrolyse alle Abbauprodukte der Stärke bis zur Maltose gleichzeitig gebildet werden. — Zu Anm. 6: Vgl. jedoch die Angaben von B. F. DAVIS u. A. R. LING, Proc. chem. Soc. London, 11. Dez. 1903, über Glukoseabspaltung aus Stärke durch Diastase, welche 15—30 Minuten auf 68—70° erhitzt worden war.

p. 357. Zuckerresorption und Wachstum von Embryonen von Rhaphanus nach Entnahme aus dem unreifen Samen: E. HANNIG, Bot. Ztg., 1904, Abt. I, p. 51.

p. 359. Zu Anm. 6: A. FERNBACH u. J. WOLFF, Compt. rend., Tome CXXXIX, p. 1217 (1904), Bd. CXL, p. 95 (1905); E. ROUX, ibid., p. 943.

p. 361. Rohrzuckervorkommen in Wurzeln: M. HARLAY, Journ. Pharm. Chim. (6), Tome XXI, p. 49 (1905).

p. 363. Zu Anm. 10: Inulin in den Zwiebeln von Scilla festalis Salisb. neben Stärke: P. Q. KEEGAN, Naturalist, Vol. XXVIII, p. 229 (1903).

p. 364. Zeile 8 von unten: Streiche den Satz: „da das Vorkommen . . . . bestimmt werden konnte".

p. 365. Zeile 1 ist „unbegrenzt" zu streichen. Nach den Erfahrungen von TANRET u. H. FISCHER dürfte das in den lebenden Zellen enthaltene gelöste Inulin von den Inulinsphäriten verschieden sein, da letztere viel schwieriger kolloidale wässerige Lösungen liefern, als die in jedem Verhältnis mit Wasser mischbare Inulinlösung des Zellinhaltes. Auch lösen sich frisch gefällte Inulinsphärite viel leichter in Wasser als die Sphärite aus Zellen, welche längere Zeit der Alkoholwirkung ausgesetzt waren. Worauf diese Differenzen beruhen, bleibt noch aufzuklären.

p. 368. MAR. MOLLIARD, Compt. rend., Tome CXXXIX, p. 885 (1904), gelang es, die sonst stärkefreien Radieschenwurzeln durch Kultur in Nährlösung zur reichlichen Speicherung von Amylum zu veranlassen. In diesem Falle scheint aber die Kausalität des Effekts noch schwer bestimmbar, wie überhaupt die Frage, ob man sonst stärkefreie Speicherorgane zur Amylumspeicherung zwingen kann, noch eingehender Prüfung bedarf.

p. 369. Curcuma: Wassergehalt 8,07—9,08 Proz., Stärke 29,56—40,05 Proz.; A. E. LEACH, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 1621.

p. 374. Zu Anm. 5: Die von Justs Jahresbericht angeführte Arbeit hat nach freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. A. MEYER diesen nicht zum Verfasser, wie das erwähnte Repertorium fälschlich angibt. Wer der richtige Autor ist, gelang mir nicht zu ermitteln.

p. 377. Zeile 5 von unten: Vgl. hierzu die zu p. 141 gegebenen Nachträge und Berichtigungen.

p. 378. Ahornzucker: L. LINDET, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 827.

p. 379. Reservecellulosen dürften in Holzgewächsen eine viel größere Rolle spielen, als derzeit angenommen wird; H. C. SCHELLENBERG, Ber. bot. Ges., Bd. XXIII, p. 36 (1905), hat gezeigt, daß sowohl die Zellwände der primären Rinde, als auch die Membranen der Leptomparenchymzellen bei vielen Holzgewächsen im Winter stark verdickt sind und im Frühling deutliche Auflösungserscheinungen erkennen lassen. Über die chemische Natur der in Frage kommenden Stoffe ist noch nichts bekannt. Weniger bestimmt ist die Bedeutung der als Hemicellulosen anzusprechenden Membranbestandteile in den unverholzten Innenlamellen der Libriformfasern (vgl. p. 564), die nach SCHELLENBERG jedoch ebenfalls Lösungserscheinungen zeigen können. Vgl. auch LECLERC DU SABLON, Rev. gén. de Bot., Sept. 1904; M. C. POTTER, Ann. of. Bot., Vol. XVIII, p. 121 (1904).

p. 381. Zu Anm. 6: Periodizität der Laubknospen: G. BERTHOLD, Untersuchungen z. pflanzl. Organisat., II. Teil, 1. Hälfte, p. 208ff. (1904).

p. 386. Einfluß von Giften, Salzen etc. auf die Stärkebildung aus Zucker in Laubblättern: REINHARD u. SUSCHKOFF, Beiheft bot. Centr., Bd. XVIII (1), p. 133 (1904); Äther: PURIEWITSCH (1898), zit. in der vorigen Arbeit.

p. 391. Invertase in Laubblättern: J. H. KASTLE u. MARY E. CLARK, Americ. Chem. Journ., Vol. XXX, p. 422 (1903).

p. 394. Anm. 4: Nach E. HEINRICHER, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 411 (1904), sind die einheimischen Melampyrumarten wohl als Parasiten anzusehen.

p. 396. J. LAURENT, Compt. rend. soc. biol., 1905, No. 3.

p. 400. Zeile 30: Nach „denken" schalte ein: „worauf zuerst ERRERA, Ber. Bot. Ges., 1887, p. LXXVII, Anm., aufmerksam gemacht hat". — Glykogen bei Chlorella variegata: BEIJERINCK, Rec. Trav. Bot. Néerland., No. 1 (1904). — Zu Anm. 3: A. FISCHER, Bot. Ztg., 1905, Abt. I, p. 65. Anabaena führt nach FISCHER

l. c., p. 72, ein spezielles Kohlenhydrat (Anabaenin), welches durch ein Enzym dieser Algen (Anabaenase) gelöst wird. Die Cyanophycinkörner hält auch FISCHER für eiweißartige Inhaltsstoffe.

p. 401. Zeile 6 von unten: „Mit der von A. MEYER, Chlorophyllkorn, p. 29 (1883), zuerst empfohlenen, sodann von SCHIMPER angewendeten . . .". — Florideenstärke: O. BÜTSCHLI, Verhandl. Naturhist. med. Ver. Heidelberg, Bd. VII, p. 519 (1904).

p. 403. Kultur von Algen auf Zucker- und Glyzerinlösungen: R. CHODAT, Bull. de l'Herb. Boissier, II. sér. (1903), No. 7, p. 648.

p. 411. J. WIESNER, Jan Ingen-Housz. Wien 1905.

p. 413. Zeile 15: Lies: „INGENHOUSS, sowie SENEBIER kannten zwar schon die Zerlegbarkeit des Wassers in O und H, kamen aber . . .".

p. 416. Schwankungen des CO_2-Gehaltes der Luft: H. T. BROWN u. F. ESCOMBE, Proc. Roy. Soc. Ser. B, Vol. LXXVI, p. 118 (1905).

p. 420. CO_2 im Meerwasser: A. KROGH, Compt. rend., Tome CXXXIX, p. 896 (1904).

p. 431. Zeile 21: E. DEMOUSSY, Compt. rend., Tome CXXXVIII, p. 291; Tome CXXXIX, p. 883 (1904).

p. 432. Zu Anm. 2: J. FRIEDEL, ibid., Tome CXL, p. 169 (1905).

p. 435. Zu Anm. 1: AD. CIESLAR, Mitteil. forstl. Versuchswes. Österreichs, 1904, Heft 30 (Rolle des Lichtes im Walde). Einfluß des Lichtes auf die Laubentwicklung von Holzgewächsen: J. WIESNER, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CXIII, Abt. I, Okt. 1904, p. 469.

p. 443. W. KEGEL, Dissert. Göttingen, 1905, gibt an, daß an Elodeasprossen durch Lösungen von 0,7—0,4 Proz. Chloroformgehalt eine Beschleunigung der Sauerstoffproduktion erzielbar sei. Bei Äther tritt die stimulierende Wirkung bei 4—7 Proz. ein.

p. 444. Befördernder Einfluß elektrischer Ströme auf die Chlorophylltätigkeit: G. POLLACCI, Bull. Soc. Bot. ital., 12. März 1905.

p. 446. Zu Anm. 8: Über Verwechslung von Degenerationserscheinungen an Chloroplasten mit Teilungsbildern vgl. E. KÜSTER, Verworns Zeitschr. allg. Physiol., Bd. IV, p. 240 (1904).

p. 448. „Infektiöse Panachierung": ERW. BAUR, Ber. Bot. Ges., Bd. XXII, p. 453 (1904). Zu Anm. 4: E. PANTANELLI, Zeitschr. Pfl.-Krankheit., Bd. XV, Heft 1 (1905); Malpighia XIX (1905).

p. 451. Zeile 21: Lies nach „hat": „zuerst A. MEYER, Bot. Ztg., 1882, p. 530, sodann TSCHIRCH . . .".

p. 453. Fluoreszenz und dissoziierende Kraft des Lösungsmittels: H. KAUFFMANN u. A. BEISSWENGER, Zeitschr. physikal. Chemie, Bd. L, p. 350 (1904).

p. 454. Zeile 26: Nach TSCHIRCH, Untersuch. üb. d. Chlorophyll (1884); Flora 1905, p. 383, gehört Band IV des Spektrums frischer alkoholischer Blätterauszüge dem Chlorophyll selbst an und ist nicht durch Verunreinigungen bedingt. Mithilfe des Quarzspektrographen konnte TSCHIRCH, Ber. bot. Ges., Bd. XIV, p. 76 (1896), ein fünftes dem Chlorophyll zugehörendes Band nachweisen, welches in seiner Lage dem SORETschen Blutband entspricht: $\lambda = 425—398$ $\mu\mu$. Bei der Untersuchung mit Glasprismen erscheint dieses Band als Endabsorption, während es mit Hilfe des Quarzspektrographen noch in äußerster Verdünnung von Chlorophylllösungen sich nachweisen läßt. — Zu Zeile 29: Die angeführten Daten sind MARCHLEWSKIS Angaben entnommen. Nach TSCHIRCH, l. c., ist die Lage der Chlorophyllbänder folgende:

I	$\lambda = 670—640$	$\mu\mu$
II	$\lambda = 620—600$	„
III	$\lambda = 583—560$	„
IV	$\lambda = 535—527$	„
V	$\lambda = 425—398$	„

p. 455. Zu Anm. 7: W. N. HARTLEY, Proc. chem. soc., Vol. XX. p. 222 (1904).

p. 456. Zur Frage nach der optischen Aktivität des Chlorophyllfarbstoffes: L. MARCHLEWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 422 (1905).

p. 462. Hämatoporphyrinspektrum: A. SCHULZ, Arch. Anat. Phys., Physiol. Abt., Suppl. II, p. 271 (1904). Hämopyrrol: L. TSCHUGAEFF u. N. SCHLOESINGER, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 535; J. BURACZEWSKI u. L. MARCHLEWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIII, p. 410 u. 415 (1904). Hämopyrrol, die Porphyrine und Chlorophyll geben nach O. NEUBAUER, Sitz.-Ber. München. morphol.-physiol. Ges., Bd. XIX, p. 32 (1905), die allen Pyrrolabkömmlingen eigene Farbenreaktion von EHRLICH mit Dimethylaminobenzaldehyd.

p. 464. Zu Anm. 1: Vgl. auch A. B. GRIFFITHS, Chem. News, Vol. XCI, p. 76 (1905).

p. 465. Anm. 4: Hierher ferner das Phylloerythrin von MARCHLEWSKI, Bull. internat. Acad. Cracov., 1903, p. 638. Über die Identität desselben mit Bilipurpurin und Cholehämatin: MARCHLEWSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIII, p. 207 u. 464 (1904).

p. 466. Zur Etiolinfrage: H. GREILACH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CXIII, Abt. I, März 1904, p. 121.

p. 470. Zeile 10 von unten: Neuerdings gibt TSCHIRCH, Flora 1905, p. 383, für die Lage der im Spektrum alkoholischer Blätterauszüge durch das Xanthokarotin bedingten Absorptionsstreifen folgende Daten:

Band 1: $\lambda = 487—470$ $\mu\mu$ am dunkelsten
„ 2: $\lambda = 457—439$ „
„ 3: $\lambda = 429—417$ „ beträchtlich matter
(untersucht mit dem Quarzspektrographen).

Ferner hat TSCHIRCH, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 414 (1904), nachgewiesen, daß das Xanthokarotin durch Behandlung mit verschiedenen Reagentien, ja schon durch längeres Stehen an der Luft in Xanthophyll übergeführt werden kann. Ob das Xanthokarotin der Chloroplasten mit dem Daucuskarotin direkt identisch ist, kann nach TSCHIRCH nicht als sicher gelten.

p. 474. Über den dem Wein- und Heidelbeerfarbstoff ähnlichen Farbstoff der Blutorangen vgl. PUM u. K. MICKO, Zeitschr. Unt. Nahr.- u. Genußm., Bd. III, p. 729 (1900).

p. 475. Zu Anm. 6: Farbstoffe der Rosa gallica: W. A. H. NAYLOR u. E. J. CHAPPEL, Pharm. Journ. [4], Vol. XIX, p. 231 (1904). — Zu Anm. 9: Rote und rotbraun tingierte Farbstoffkörnchen in den Zellen der braungefärbten Blütenteile von Oncidium sphacelatum: A. SCHLOCKOW, Zeitschr. wiss. Mikr., Bd. XXI, p. 386 (1904).

p. 476. Über die größere Winterhärte rotblätteriger Varietäten: G. TISCHLER, Beiheft. Bot. Centr., Bd. XVIII (1), p. 452 (1905). Sollte hierbei höherer Zuckergehalt irgendwie im Spiele sein?

p. 477. Viele interessante Angaben über Algenchromatophoren bei E. KÜSTER, Verworns Zeitschr. allg. Physiol., Bd. IV, p. 221 (1904).

p. 479. Zu Anm. 8: N. GAIDUKOV, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 206 (1905).

p. 488. Zu Anm. 2: Turbellarien: F. W. GAMBLE u. F. KEEBLE, Proc. Roy. Soc. London, Vol. LXXII, p. 93 (1903). In der grünen Seide von Bombyx Yamamaya kein Chlorophyll: J. VILLARD, Compt. rend., 11. juillet 1904.

p. 489. Chlorella variegata: BEIJERINCK, Rec. trav. bot. Néerl., No. 1 (1904). Zu Anm. 5: M. ADJAROF, Rech. expér. sur la Physiol. de quelqu. Alg. vertes Genève Inst. Bot., 6. sér., VII. fasc., 1905.

p. 492. Zu Anm. 5: CH. BERNARD, Compt. rend., Tome CXL, p. 509 (1905). — Zu Anm. 6: L. MACCHIATI, Boll. Soc. dei Natur. Napoli, Vol. XVI, p. 165 (1903); Boll. Soc. Bot. Ital., 1902, p. 129; 1903, p. 196.

p. 494. Zu Anm. 9: C. TIMIRIAZEFF, Proc. Roy. Soc. London, 1903, p. 421.

p. 495. Zeile 13 von unten: Nach TIMIRIAZEFF, l. c., 1903, beträgt die Größe der vom Chlorophyll absorbierten Energie gegen 27 Proz. der Sonnenlichtenergie, und der maximale Ausnutzungskoëffizient ist 3,3 Proz., unter Hinzurechnung der „Chlorovaporisation“ 8 Proz.

p. 499. Saccharophylle Pflanzen besitzen nach den Untersuchungen von A. MÜLLER, Jahrb. wiss. Bot., Bd. XL, p. 443 (1904), tatsächlich auch eine geringere Assimilationsgröße als amylophylle Gewächse. Hingegen scheint zwischen der Leistung von Sonnen- und Schattenblättern keine merkliche Differenz zu bestehen.

p. 501. Zeile 1 von unten: Glykol soll nach BOKORNY von Algen zur Zuckersynthese benutzbar sein. Bei der durch JACKSON beobachteten Stärkebildung in Algen auf Kosten von Glykolaldehyd könnte die leicht eintretende Polymerisierung dieses Stoffes zu Hexosen (Akrose) in Betracht kommen. — Vorstellungen über die Entstehung von optisch-aktiven Substanzen im Wege der Photosynthese bei A. BYK, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. XLIX, p. 641, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 4696 (1904).

p. 502. Zeile 3 von unten lies: „A. MEYER, sowie TSCHIRCH wiesen nach . . .“

p. 503. Zu Anm. 4: A. BACH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3985 (1904). — Zu Anm. 8: Krit. Prüfung der Unters. POLLACCIs bei G. PLANCHER u. C. RAVENNA, Atti Accad. Linc. Roma (5), Vol. XIII (2), p. 459 (1904); A. FIORI, Boll. Soc. bot. ital., 1902, p. 154; Kondensationsprodukte von Formaldehyd: H. u.

A. EULER, Arkiv för Kemi, Bd. I, p. 347 (1904); PLANCHER u. RAVENNA, l. c., Heft 10 (1905) fanden in assimilierenden Blättern keinen Formaldehyd; H_2-Abgabe durch Pflanzen im Sonnenlicht: G. POLLACCI, Atti Ist. Bot. Pavia, II. ser., Vol. X (1905); Methodisches, ibid., Vol. IX (1904).

p. 505. Zu Anm. 7: W. LÖB, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3593 (1904); außer direkter CO_2-Reduktion kommt vielleicht auch Reduktion von Karbonsäuren in Betracht, da solche aus CO_2 und Aminosäuren entstehen: SIEGFRIED, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 85 (1905).

p. 513. Zeile 2 von unten schalte ein nach „nahe": „ERRERA, L'Epiplasme des Ascomycètes, Bruxelles 1882, p. 19, hat darauf hingewiesen, daß Lichenin und Isolichenin in den sich mit Jod blaufärbenden Asei vorkommen könnten.

p. 518. Nach F. RÖHMANN, Festschr. f. Salkowski (1904), ist in Ulva Lactuca ein linksdrehendes Rhamnosan zugegen.

p. 519. Zu Anm. 4: E. VOTOČEK, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3859 (1904).

p. 522. Zellmembranen der Farne: G. RUMPF, Rhizodermis, Hypodermis und Endodermis der Farnwurzel. Marburg 1904. Bibl. bot. No. 62.

p. 528. Zu Anm. 2: CROSS u. BEVAN, ibid., p. 441.

p. 530. Nährgewebe des Samens von Hodgsonia Kadam Miq.: 3,5 Proz. Wassergehalt, 3,7 Proz. Cellulose: SACK, Pharm. Weekbl., 1903, p. 313.

p. 535. Curcumarhizom: 8,07—9,08 Proz. Wassergehalt, 4,45—5,84 Proz. Rohfaser: A. E. LEACH, Chem. Centr., 1904, Bd. II, p. 1621.

p. 539. Zu Anm. 16: E. PINOFF, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 766 (1905); Methodisches zum Pentosennachweis: C. NEUBERG, Ergebn. Physiol., III. Jahrg., Bd. I, p. 381 u. 393 (1904).

p. 540. Wertvolle Dienste leistet nach E. VOTOČEK u. R. VONDRAČEK, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 3854 (1904), zum Nachweise von Arabinose neben Glukose, Mannose oder Galaktose die Darstellung der Methylphenylhydrazinverbindungen, welche sich aus ihrem Gemenge leicht isolieren lassen. Diphenylhydrazon von Arabinose und Xylose: B. TOLLENS u. A. D. MAURENBRECHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 500 (1905).

p. 542. Bestimmung der Methylpentosane neben den Pentosanen: W. B. ELLETT u. B. TOLLENS, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 492 (1905), Journ. f. Landwirtsch., Bd. LIII, p. 13 (1905).

p. 543. Zuckerrohrfaser: 20 Proz. Xylan, 4 Proz. Araban. C. A. BROWNE, jun., Journ. Americ. chem. soc., Vol. XXVI, p. 1221 (1904).

p. 555. Zu Anm. 12: Nach P. LEMELAND, Journ. pharm. chim., Tome XX, p. 253 (1904), liefert auch das Gummi von Cochlospermum Gossypium DC. bei der Hydrolyse neben Galaktose eine Pentose, welche mit Arabinose nicht identifiziert werden konnte. Ebenso das Gummi von Feronia elephantum Corr.: ibid., Tome XXI, p. 289 (1905); Opuntiagummi lieferte Arabinose und Galaktose: V. HARLAY, ibid., 1902, p. 193; Gummi von Stereospermum euphorioides (Bignon.): H. JUMELLE, Compt. rend., Tome CXL, p. 170 (1905).

p. 557. Zu Anm. 6: R. GREIG SMITH, Journ. soc. chem. industr., Vol. XXIII, p. 972 (1904).

p. 561. Chemie des Holzes: E. Schulze, Landwirtsch. Jahrbuch d. Schweiz 1904 (Sep.).

p. 564. Zu Anm. 9: Mannan im Coniferenholz: F. H. STORER, Bull. Bussey Instit., Vol. III, p. 47 (1903); die unverholzten Innenlamellen dürften nicht aus Cellulose bestehen, sondern dürften, worauf LECLERC DU SABLON, Rev. gén. Bot. 1904, und H. C. SCHELLENBERG, Ber. Bot. Ges., Bd. XXIII, p. 36 (1905), hingewiesen haben, reichlich Hemicellulosen enthalten, welche zu Beginn der Vegetationsperiode wieder aufgelöst werden können.

p. 568. Nach Beobachtungen von E. O. v. LIPPMANN, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 4521 (1904), scheint Vanillin bei der Zersetzung von Holz unter gewissen Verhältnissen zu entstehen.

p. 569. V. GRAFE, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CXIII, Abt. I, Mai 1904, ist der Meinung, daß die Phloroglucinreaktion des Holzes durch die Gegenwart eines Gemisches von Vanillin, Brenzkatechin und Methylfurfurol (in esterartiger Bindung mit Kohlenhydraten) hervorgerufen werde und hält das von mir dargestellte „Hadromal" für ein Gemenge der drei genannten Stoffe. GRAFE hat jedoch seine „Hadromalpräparate" nicht durch die Zinnchlorürmethode dargestellt, sondern durch Behandlung des Holzes mit 10 Proz. HCl oder mit Wasser bei 180°. Meine Nachuntersuchungen haben ergeben, daß GRAFES Methoden zu anderen Präparaten führen, die aber tatsächlich etwas Vanillin und viel Brenzkatechin enthalten, und daß man die nach den verschiedenen Methoden gewonnenen

Präparate nicht als identisch ansehen kann. Auch lassen sich aus reinem Vanillin, Brenzkatechin und Methylfurfurol keine Gemische herstellen, welche die Reaktionen der Holzsubstanz geben. Einstweilen ist also die Existenz eines besonderen aldehydartigen aromatischen Stoffes, welcher als Spaltungsprodukte Brenzkatechin und Vanillin liefert, im Holze am wahrscheinlichsten. Methylfurfurol entstammt wohl der geringen Menge Methylpentosan im Holze.

p. 570. Methoxylbestimmung bei verschiedenen Holzarten: A. S. WHEELER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 2168 (1905).

p. 572. Über Korkstoffe auch: K. KROEMER, Wurzelhaut, Hypodermis etc., Marburg 1903, Biblioth. botan., Heft 59.

p. 579. L. GÉNEAU DE LAMARLIÈRE, Bull. soc. botan. France, 1903, p. 268, fand, daß die Cuticula in vielen Fällen eine violette Färbung mit dem SCHIFFschen Reagens gibt und schließt hieraus auf die Gegenwart eines aldehydartigen Stoffes.

p. 580. Reaktionen der die „Aufzellen“ und die Wurzelhaare überkleidenden schleimigen Membranschichten sind zusammengestellt bei KROEMER, l. c., p. 15; G. RUMPF, Rhizodermis, Hypodermis der Farnwurzel, Marburg 1904 (Bibl. bot., Heft 62), p. 8 ff.

p. 581. Zu Absatz 4: Nach P. GROOM, On Bud-Protection in Dicotyledons, Transact. Linn. Soc. London, II. Ser., Bot., Vol. III, Part 8, May 1893, entsteht der Schleim einer Reihe von Colleteren im Zellprotoplasma und ist nicht den Membranschleimen zuzurechnen. Die zitierte Angabe von GARDINER und ITO steht somit nicht isoliert da.

Zu Band II.

p. 8. Zu Anm. 8: Man gelangt jedoch von den Schwermetallfällungen nie wieder zu dem unveränderten Ausgangs-Eiweißstoff zurück, weswegen auch W. PAULI, Hofmeist. Beitr., Bd. VI, p. 234 (1905), die Eiweiß-Schwermetallfällungen als irreversibel bezeichnet. GALEOTTI stellt den Umstand in den Vordergrund, daß jene Niederschläge sowohl im überschüssigen Fällungsmittel, als auch im überschüssigen Eiweiß löslich sind. — Gleichgewicht im System: Eieralbumin + Ammonsulfat + Wasser: G. GALEOTTI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 461 (1905).

p. 9. Schwermetallfällungen von Eiweiß: W. PAULI, l. c., p. 233.

p. 10. Spezif. Drehung der Kaseinsalze: J. H. LONG, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 1568.

p. 14. Zu Anm. 4: L. SÖRENSEN u. C. PEDERSEN, Compt. rend., Lab. Carlsberg, Vol. VI, 3. fasc., p. 126 (1905).

p. 18. Synthesen von α-Aminosäuren: E. ERLENMEYER JUN., Lieb. Ann., Bd. CCCXXXVII, p. 205 (1904); S. P. SÖRENSEN, Compt. rend., Lab. Carlsberg, Vol. VI (1905); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 448 (1905). — Bildung von Karbaminosäuren aus freien Aminosäuren bei CO_2-Einwirkung: M. SIEGFRIED, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 85 (1905). — Elektrolyse von Aminoessigsäure: O. KÜHLING, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1638 (1905). — Wahrscheinlich nehmen nicht allein α-Aminosäuren an dem Aufbau der Eiweißstoffe teil. Dafür sprechen Erfahrungen von LEVENE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLI, p. 100 (1904), diejenigen von A. ELLINGER über die Struktur des Tryptophans, sowie die von C. NEUBERG und P. MAYER über die Konstitution des Steincystins: Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 485 (1905).

p. 19. β-Alanin: F. H. HOLM, Arch. Pharm., Bd. CCXLIII, p. 590 (1904).

p. 23. Die frühere Ansicht über die Konstitution des Tryptophans muß aufgegeben werden, da die synthetische Säure der betreffenden Konstitution vom Tryptophan verschieden ist. A. ELLINGER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVII, p. 1801 (1904) hat bewiesen, daß dem Tryptophan wegen seiner Beziehungen zur Kynurensäure die folgende Formel zu geben ist:

Tryptophan: NH_2—CH>CH·COOH; C; CH; NH

Kynurensäure: N CH; >C·COOH; C·OH

p. 24. Auf die Tryptophangruppe wird auch die Farbenreaktion von Eiweiß mit Dimethylaminobenzaldehyd (EHRLICH) zurückgeführt: O. NEUBAUER, Centr.

Physiol., Bd. XIX, p. 145 (1905); E. RHODE, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 161 (1905).

p. 26. E. ABDERHALDEN, Mediz. Klinik, Bd. I, No. 1 (1905). Oxyaminobernsteinsäure: C. NEUBERG u. M. SILBERMANN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 147 (1905).

p. 27. Lysin, N-Bestimmung: SÖRENSEN u. ANDERSEN, ibid., p. 429.

p. 30. Leim liefert reichlich Diaminoglutarsäure: ZD. H. SKRAUP, Monatshefte Chem., Bd. XXVI, p. 243 (1905).

p. 32. Über das vom β-Alanin ableitbare Isocystein: S. GABRIEL, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 630 (1905). Die Existenz zweier Cystine: C. NEUBERG u. P. MAYER, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 472 (1905).

p. 34. Zu Anm. 1: L. LANGSTEIN, Ergebn. Physiol., III. Jahrg., Bd. I, p. 453 (1904); Hofmeist. Beitr., Bd. VI, p. 349 (1905).

p. 35. Zu Anm. 5: O. v. FÜRTH, Hofmeist. Beitr., Bd. VI, p. 296 (1905), fand, daß man bei der Oxydation von Kasein mit $KMnO_4$ mindestens 3 hochmolekulare „Peroxyprotsäuren“ erhält, deren Äthylester näher charakterisiert wurden. Mit Barytwasser gekocht verlieren diese Säuren ihre Oxalsäuregruppen und basischen Komplexe und liefern „Desaminoprotsäuren“ unter N-Verlust. Letztere sind durch $KMnO_4$ leicht in amorphe Biuretkörper, die „Kyroprotsäuren“ oxydierbar. — Zu Anm. 7: FR. KUTSCHER u. M. SCHENCK, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 455 (1905); Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 309 (1905); J. SEEMANN, ibid., p. 228 (1905). Es handelt sich nicht um Oxaluramid, sondern um Oxamid, welches LOEW, Journ. prakt. Chem., Bd. XXXI, p. 129, bereits als Permanganateinwirkungsprodukt aus Eiweiß erhalten hatte.

p. 36. Zu Anm. 2: A. PLIMMER, Journ. of Physiol., Vol. XXXII, p. 51 (1905) fand, daß Glykokoll und Asparaginsäure am meisten Blausäure liefern.

p. 37. Zu Anm. 3: Das Gorgoninspaltungsprodukt Jodgorgosäure ist Dijod-tyrosin: H. L. WHEELER u. G. S. JAMIESON, Amer. chem. journ., Vol. XXXIII, p. 365 (1905).

p. 40. Zu Anm. 7: E. ZUNZ, Ann. Soc. Roy. Sc. méd. Bruxell., Tome XIII, p. 42 (1904).

p. 44. Zu Anm. 3: SKRAUP, Monatshefte Chem., Bd. XXVI, p. 243 (1905), über Leimsäure $C_{12}H_{28}N_5O_{10}$.

p. 45. Anm. 1: E. FISCHER u. U. SUZUKI, Sitz.-Ber. Berlin. Akad., 1904, p. 1333; E. FISCHER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 605 (1905).

p. 48. Zu Anm. 7: Allgemeines Vorkommen von Erepsin: H. M. VERNON, Journ. of Physiol., Vol. XXXII, p. 33 (1905). — Zu Anm. 9: S. H. VINES, Ann. of Bot., Vol. XIX, p. 171 (1905).

p. 49. Labwirkung: E. LAQUEUR, Dissert. Breslau, 1905.

p. 50. Bei der Spaltung von r-Leucinäthylester durch Pankreasenzym wird r-Leucin und unveränderter d-Leucinäthylester erhalten: O. WARBURG, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 187 (1905).

p. 51. Aus Magenpreßsaft wurde Pepsin durch P. SCHRUMPF, Hofmeist. Beitr., Bd. VI, p. 396 (1905), dargestellt. Die Präparate zeigten weder Eiweißreaktionen noch Labwirkung.

p. 52. Zu Anm. 5: Schaummethode: H. W. BETTMANN u. J. H. SCHROEDER, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 1625 (1905).

p. 53. Zu Anm. 9: F. DISDIER, Journ. pharm. chim., Tome XXI, p. 5 (1905). Bedeutung der HCl für die Pepsinverdauung: D. LAWROW, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIII, p. 447 (1905).

p. 54. Zu Anm. 6: Formaldehyd: T. M. PRICE, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 1386. Anilinfarben: A. J. WINOGRADOW, ibid., Ref. 1997. Schutzwirkung von Eiweißstoffen und Aminosäuren gegen die zerstörende Wirkung von Soda auf Pankreasferment: M. A. VERNON, Journ. of Physiol., Vol. XXXI, p. 346 (1904).

p. 55. Nach P. A. LEVENE u. L. B. STOOKEY, Americ. Journ. of Physiol., Vol. XII, p. 1 (1905), können zwei proteolytische Enzyme in Mischung eine stärkere Wirkung entfalten als der Summe der Einzeleffekte entspricht.

p. 58. E. STRAUSS, Studien üb. d. Albuminoide, Heidelberg 1904. J. RODRÍGUEZ CARRACIDO, Einteilung der Eiweißsubstanzen, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 1193 (1905).

p. 60. Zu Anm. 6: E. LAQUEUR, Dissert. Breslau, 1905.

p. 62. Zu Anm. 2: KOSSEL u. H. D. DAKIN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 342 u. 347 (1905).

p. 67. Zu Anm. 1: H. STEUDEL, ibid., Bd. XLIII, p. 402 (1905). — Zu Anm. 8: KUTSCHERS Befunde erklären sich damit, daß Harnsäure durch $KMnO_4$ zerstört wird: R. BURIAN, ibid., p. 494.

p. 68. Eisenhaltiges Nuklein: HUGOUNENQ u. MOREL, Compt. rend., Tome CXL, p. 1065 (1905).

p. 87. Zeile 5 schalte ein: Desgleichen die von den genannten Forschern in Pankreas gefundene Adenase, welche Adenin in Hypoxanthin überführt. Vgl. auch M. SCHENCK, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIII, p. 406 (1905), W. JONES u. M. C. WINTERNITZ, ibid., Bd. XLIV, p. 1 (1905). Ein anderes Enzym, welches R. BURIAN, ibid., Bd. XLIII, p. 497 (1905) Xanthinoxydase nannte, führt Xanthin in Harnsäure über. Vielleicht gibt es auch eine Oxydase, welche Hypoxanthin in Xanthin überführt. — Zu Anm. 5: E. ABDERHALDEN, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 17 (1905). Hier sind die Gründe, welche gegen einen totalen Zerfall des Nahrungseiweißes bei der Resorption sprechen, ausführlich dargelegt.

p. 94. Zu Anm. 4: Nach CH. YOKOTE, Arch. Hyg., Bd. L, p. 118 (1905), entstehen bei der Eiweißfäulnis keine flüchtigen Phosphorverbindungen. — Das von L. ADAMETZ und F. CHRZASZCZ, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 231 (1905) aus Milchkulturen von Bacillus nobilis kristallinisch gewonnene „flüchtige Alkaloid" Tyrothrixin harrt noch näherer Untersuchung. Die Substanz kommt vielleicht auch in Käse vor.

p. 95. Zu Anm. 4: R. GAZE, Arch. Pharm., Bd. CCXLIII, p. 78 (1905).

p. 99. F. LÖHNIS, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 87 (1905), hat gezeigt, daß verschiedene Bakterienarten aus Ackerboden Kalkcyanamid unter Bildung von NH_3 und $CaCO_3$ zerlegen. Ob der Hauptvorgang durch die einfache Spaltung: $CaCN_2 + 3H_2O = 2NH_3 + CaCO_3$ dargestellt wird, bleibt noch zu untersuchen.

p. 104. Resorption von Ammonsalzen, Aminen und Nitrilen durch Schimmelpilze: L. LUTZ, Compt. rend., Tome CXL, p. 665 (1905).

p. 108. Zu Anm. 4: C. ULPIANI u. M. CINGOLANI, Gazz. chim. ital., Vol. XXXIV (2), p. 377 (1905), über Vergärung von Malonsäure, Tartronsäure, Barbitursäure und Alloxan.

p. 110. Salpeter assimilierende Bakterien: F. LÖHNIS, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 598 (1905).

p. 111. J. STOKLASA u. E. VÍTEK, ibid., p. 102 ff. haben angegeben, daß eine größere Anzahl von Bakterien, darunter Bacill. subtilis, mesentericus vulgatus, mycoides, Clostridium gelatinosum, unter Darreichung von Kohlenhydraten und organischen Säuren als C-Quelle, Nitrat in NH_3-Stickstoff überführen. Die Anschauung der genannten Autoren über die Bedeutung des Alkohols, der in der anaëroben Atmung gebildet wird, als Reduktionsmittel für das Nitrat, wird durch nichts gestützt.

p. 115. STOKLASA u. VÍTEK, l. c., p. 112, geben an, daß von den Zuckerarten nur Dextrose den Denitrifikationsprozeß günstig beeinflußt. Pentosen wirken meist schlecht. Am geeignetsten sind die neutralisierten organischen Säuren.

p. 116. Auch die Hypothese von STOKLASA und VÍTEK, l. c., über den Denitrifikationsprozeß erscheint mir wenig begründet. Diese Autoren nehmen an, daß der in der anaëroben Atmung gebildete C_2H_6O oder H_2 die Nitrate zu N_2 reduziert.

p. 118. Elektrolytische Oxydation von NH_3 zu Nitrit: E. MÜLLER u. F. SPITZER, Ber. chem. Ges, Bd. XXXVIII, p. 778, 1188 u. 1190 (1905); W. TRAUBE, ibid., p. 828.

p. 119. Isolierung der Nitritbildner auf Blöcken aus $MgCO_3$ R. PEROTTI, Atti R. Accad. Linc. Roma (5), XIV (I), p. 228 (1905).

p. 120. Zu Anm. 8: E. BOULLANGER u. L. MASSOL, Compt. rend., Tome CXL, p. 687 (1905).

p. 126. Endotrophe Mykorrhiza: J. GALLAUD, Rev. gén. Botan., Tome XVII (1904).

p. 130. N-fixierende Bakterien: F. LÖHNIS, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 582 (1905).

p. 131. Zu Anm. 9: H. SÜCHTING, ibid., p. 342; HORNBERGER, Zeitschr. Forst- u. Jagdwes., Bd. XXVII, Heft 2 (1905).

p. 132. Förderlicher Einfluß von Phosphaten auf die Entwicklung von Azotobakter: B. HEINZE, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 171 (1905).

p. 146. Aleuronzellen der Gräser: P. GROOM, Ann. of Bot., Vol. VII, p. 387 (1893).

p. 147. Zu Anm. 3: Die durch Anthokyan gefärbten Proteinkörner von Mais: K. v. SPIESS, Öster. bot. Zeitschr., 1904, No. 12; die „grünen Aleuronkörner" bei Pistacia, Acer, Evonymus sind nach SPIESS nicht selbst durch Chlorophyll tingiert, sondern letzteres soll angeblich aus degenerierten Chloroplasten der unmittelbaren Nachbarschaft stammen. Vgl. auch G. LOPIORE, Ber. bot. Ges., Bd. XXII, p. 393 (1904).

p. 149. Bei der peptischen Hydrolyse von Edestin aus Gossypiumsamen gewannen E. ABDERHALDEN u. O. ROSTOSKI, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 265 (1905), Glykokoll, Alanin, Aminovaleriansäure, Leucin, α-Prolin (= Pyrrolidinkarbonsäure), Phenylalanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Serin, Tyrosin und Tryptophan. Die Verdauung von Edestin aus Helianthussamen ergab Glykokoll, Alanin, Aminovaleriansäure, α-Prolin, Leucin, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Phenylalanin, Tyrosin und Serin: ABDERHALDEN u. B. REINBOLD, ibid., p. 284; nach W. E. BARLOW, Journ. americ. chem. soc., Vol. XXVII, p. 274 (1905) ist das Castanin aus Castanea vesca dem Corylin sehr ähnlich.

p. 151. Zu Anm. 3: Peptische Spaltung des Artolin: H. HAYASHI, Arch. exp. Pathol., Bd. LII, p. 289 (1905); bei der Hydrolyse von Gliadin aus Weizenmehl gewannen E. ABDERHALDEN u. F. SAMUELY, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 276 (1905): Glykokoll, Alanin, Aminovaleriansäure, α-Prolin, wenig Leucin, sehr viel Glutaminsäure, Asparaginsäure, Phenylalanin, Serin, Tyrosin, Tryptophan, Arginin und Histidin; auch OSBORNE u. HARRIS, Amer. Journ. Physiol., Vol XIII, p. 35 (1905) meinen, daß nur ein einziges alkohollösliches Proteid (Gliadin) präformiert sei.

p. 158. Kotyledonen von Hodgsonia Kadam Miq.: Wassergehalt 3,5 Proz., Eiweiß 21,5 Proz.; SACK, Pharm. Weekbl., 1903, p. 313.

p. 167. Vielleicht ist das Papain des Handels als Gemisch mehrerer proteolytischer Enzyme aufzufassen: S. H. VINES, Ann. of Botan., Vol. XIX, p. 149 (1905), p. 171, ibid., auch für das Malzenzym.

p. 176. Zu Anm. 7: K. ANDRLIK, Zeitschr. Zuckerind. Böhm., Bd. XXVIII, p. 327 (1904).

p. 180. G. GOLA, Malpighia, Vol. XVI, p. 368 (1903) beobachtete in Wurzel- und Sproßspitzen positiven Ausfall der LEGALschen Probe mit Nitroprussidnatrium und Na_2CO_3 und bezog dies auf Gegenwart von Cystein.

p. 188. Eiweißbildung im reifenden Samen von Pisum: W. ZALESKI, Ber. bot. Ges., Bd. XXIII, p. 126 (1905); Acetondauerpräparate aus unreifen Samen und proteolytische Wirkung derselben: ibid., p. 133.

p. 199. Zu Anm. 4: E. WINTERSTEIN, Zeitschr. Unt. Nahr. Genußm., Bd. IX, p. 411 (1905) fand die früheren Ergebnisse nicht bestätigt.

p. 210. E. ERLENMEYER jun., Lieb. Ann., Bd. CCCXXXVII, p. 205 (1904), hält eine Formierung von α-Aminosäuren aus α-Oxosäuren, z. B. Glyoxylsäure, $+ NH_3$ in der Pflanze für möglich.

p. 214. GERLACH u. VOGEL, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 124 (1905) haben für Mais neuerlich den Beweis erbracht, daß Ammonsalze ohne Zwischentreten von Nitrifikation gut verarbeitet werden.

p. 221. Zu Anm. 2: L. LUTZ, Compt. rend., Tome CXL, p. 380 (1905) konstatierte nun gleichfalls Aufnahme von Leucin und Tyrosin durch Phanerogamenwurzeln; für Harnstoff und Harnsäure: A. THOMSON, Sitz.-Ber. Naturforsch. Ges. Dorpat 1899, p. 307.

p. 226. Zu Anm. 2: G. M. MEYER u. W. J. GIES, Biochem. Centr., Bd. III, Ref. 1992 (1905).

p. 229. Zu Anm. 3: F. G. KOHL, Beihefte Bot. Centr. XVIII (1), p. 3 (1904); auch A. FISCHER, Bot. Ztg., 1905, Abt. I, Heft IV—VI nimmt Eiweißcharakter der Cyanophycinkörner an.

p. 231. Über proteolytische Enzyme von Chlorella und Stichococcus auch M. ADJAROF, Rech. exp. sur la Physiol. de quelq. Alg. vertes, Genève 1905.

p. 234. Mikrochemischer Nachweis von Sinigrin und Myrosin: C. HARTWICH u. A. VUILLEMIN, Apothek.-Ztg., Bd. XX, p. 162 (1905).

p. 235. Zu Anm. 12: HARTWICH u. VUILLEMIN, l. c.

p. 239. Zu Anm. 5: Über einen ähnlichen Stoff in den Samen der Acacia Farnesiana, in Wurzeln und Zweigen anderer Akazien: G. GOLA, Malpighia, Vol. XVI, p. 368 (1903).

p. 245. Samen von Coffea excelsa A. Chev. 1,89 Proz. Koffein: A. CHEVALIER, Compt. rend., Tome CXL, p. 517 (1905).

p. 251. Zu verfolgen wäre die Frage, inwiefern enzymatische Wirkungen beim Zusammenhange von Adenin, Hypoxanthin und Xanthin im Stoffwechsel in Frage kommen, da eine Entstehung von Hypoxanthin aus Adenin durch ein tierisches desamidierendes Enzym (Adenase) nachgewiesen ist.

p. 254. Beimengung von Laktase zum Emulsin: A. BRACHIN, Journ. pharm. chim., Tome XX, p. 300 (1904).

p. 255. Nachweis von Blausäure mit alkalischer Phenolphthalinlösung u. etwas $CuSO_4$-Lösung 1 : 2000: F. WEEHUIZEN, Pharm. Weekbl., Vol. XLII, p. 271 (1905).

p. 259. Zu Anm. 2: GRESHOFF, ibid., p. 102; nach F. B. POWER u. F. H. LEES, Proc. chem. soc., Vol. XXI, p. 88 (1905) hat das kristallinische Gynocardin

die Zusammensetzung $C_{13}H_{19}NO_9$ und zerfällt unter Einwirkuug der im Samen gleichzeitig anwesenden Gynocardase in Dextrose, Blausäure und die unbeständige Verbindung $C_6H_8O_4$. Wahrscheinlich ist Gynocardin der Glukoseester des Cyanhydrins eines Trioxyaldehyds oder Trioxyketon.

p. 260. Zu Anm. 1: H. PETERS, Chemik.-Ztg., 1905, No. 23, p. 304.

p. 262. Zeile 15 füge ein: GUARESCHI, Einführung in das Studium der Alkaloide (1896).

p. 269. A. KIRCHER, Dissert. Marburg, 1905, gelang es bei Blättern von Datura Stramonium nachzuweisen, daß nach Entfernung der Spreite zu beiden Seiten der Hauptrippe, in letzterer und im Blattstiel nach 8 Tagen eine deutliche Abnahme des Alkaloidgehaltes zu konstatieren ist.

p. 271. Einen wichtigen Gesichtspunkt zur Biogenese der Pyridinobasen hat A. PICTET eröffnet, indem er zeigte, daß sich methylierte Pyrrole in Pyridinderivate überführen lassen: Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1946 (1905); und indem er darauf aufmerksam machte, daß die Pyrrolgruppen im Eiweiß durch Methylierung Pyridinbasen liefern könnten: Arch. sci. phys. nat. Genève (4), Bd. XIX, p. 329 (1905).

p. 278. Zu Anm. 11: N. W. RUSSELL, Zeitschr. wiss. Mikr., Bd. XXI, p. 528 (1904).

p. 279. Zu Anm. 1: E. SCHMIDT, Arch. Pharm., Bd. CCXLIII, p. 73 (1905).

p. 285. Spartein ist kein Tropanderivat: R. WILLSTÄTTER u. W. MARX, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1772 (1905).

p. 286. Lupanin scheint dem Spartein sehr nahe zu stehen; A. SOLDAINI, Bollet. chim. Farm., Vol. XLIV, p. 85 (1905).

p. 293. Zu Anm. 8: A. PINNER, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1510 (1905). — Zu Anm. 11: G. FRERICHS, Pharm. Ztg., Bd. XLVIII, p. 783 (1903).

p. 297. Granatbasen: R. WILLSTÄTTER u. H. VERAGUTH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1975 (1905).

p. 309. A. KIRCHER, Dissert., Marburg 1905, fand es vorteilhaft, das Rohmaterial mit Alkohol zu erschöpfen, das Extrakt mit HCl anzusäuern, einzuengen und den Rückstand mit Petroläther auszuschütteln; mit $NaHCO_3$ setzt man fast nur Skopolamin in Freiheit, mit K_2CO_3 Hyoscyamin und Atropin; über das Kaliumwismutjodid-Verfahren: H. THOMS, Ber. pharm. Ges., Bd. XV, p. 85 (1905).

p. 310. Nach KIRCHER, l. c., enthalten die reifen Beeren wildwachsender und kultivierter Atropa Belladonna Hyoscyamin.

p. 311. Datura Metel führt in allen Organen vorwiegend Skopolamin (im Mittel 0,5 Proz.); Datura quercifolia enthält etwa gleiche Teile Skopolamin und Hyoscyamin, daneben etwas Atropin. D. arborea führt Skopolamin und wenig Hyoscyamin. Die Blätter wilder und kultivierter D. Stramonium enthalten besonders Hyoscyamin (KIRCHER, l. c.).

p. 313. Zu Anm. 4: J. WITTMANN, Sitz. Wien. Akad., Bd. CXIV, Abt. IIb, p. 75 (1905). — Zu Anm. 5: Die von MISSAGHI eingeführte Solaninreaktion: Eindampfen einiger Tropfen Solaninlösung mit 1—2 Tropfen vd. $PtCl_4$ bis 65—70° im Uhrglas, worauf eine rote oder violette Färbung eintritt, auch empfohlen von G. ODDO u. A. COLOMBANO, Gazz. chim. ital, Vol. XXXV (1), p. 27 (1905).

p. 316. Zu Anm. 9: R. WRIGHT, Pharm. journ. (4), Vol. XX, p. 548 (1905). fand in der Wurzel von Lactuca virosa 0,15 Promille an mydriat. Alkaloid (Hyoscyamin?). J. O. BRAITHWAITE u. H. E. STEVENSON, ibid., 1903, p. 148.

p. 321. In Anthocleista Vogelii Strychnin? Vgl. JUNGNER, zit. Ber. bot. Ges., Bd. XXIII, p. 171 (1905). — Gelsemiumalkaloid: D. BRANDIS, Pharm. journ., 1903, p. 868.

p. 326. Qualitat. Reaktionen von Chinin und Cinchonin: C. REICHARD, Pharm. Ztg., Bd. L, p. 314 (1905).

p. 330. STUHLMANN, Beihefte z. Tropenpfl., 1903, No. 1, p. 20, bezweifelt LOTSYS Ergebnisse bezüglich der Bildung der Chinabasen in den Blättern.

p. 332. Alkaloide der Rinde von Corynanthe macroceras: J. HERZOG, Ber. pharm. Ges., Bd. XV, p. 4 (1905).

p. 340. Zu Anm. 7: J. GADAMER, Arch. Pharm., Bd. CCXLIII, p. 12 u. 31 (1905). Berberiniumhydroxyd:

C·O—CH$_2$
HC C·O
H_3CO·C CH C CH
H_3CO·C C C C
HC CH$_2$
CH CH N CH$_2$
OH

p. 341. Calycanthin entdeckt von G. R. ECCLES, Proc. Amer. Pharm. Assoc., 1888, p. 84 u. 382. Nach H. M. GORDIN, Journ. Amer. Chem. Soc., Vol. XXVII, p. 144 (1905): $C_{11}H_{14}N_2 + \frac{1}{2} H_2O$. Hier Angaben über Farbenreaktionen.

p. 353. Zu Anm. 3: Geschichtliches über Morphin: H. PETERS, Chemik.-Ztg., 1905, p. 304.

p. 365. Zu Anm. 1: H. M. LEAKE, Ann. of Bot., Vol. XIX, p. 297 (1905). Mikrochem. Indigonachweis mit H_2SO_4 + Ammoniumpersulfat.

p. 368. Theorie der Atmung: CH. R. BARNES, Bot. Soc. Amer., Vol. XXXIX, No. 2, p. 81 (1905); Naturwiss. Rundschau, 1905, p. 222.

p. 385. Zu Anm. 1: Samen mit impermeablen Tegumenten: G. GOLA, Accad. Real. delle Sc. di Torino, Ser. II, Tome LV, p. 237 (1905).

p. 387. CO_2-Produktion bei Protozoen: J. O. W. BARRATT, Verworns Zeitschr. allg. Physiol., Bd. V, p. 66 (1905).

p. 398. Zu Anm. 7: Schwankungen von $\frac{CO_2}{O_2}$ mit der Temperatur: K. PURIEWITSCH, Ann. sc. nat. (8), Tome I, p. 1 (1905).

p. 401. Über Hemmung der Atmungsenergie keimender Samen unter Einwirkung mechanischen Druckes: M. LEWIN, Ber. Bot. Ges., Bd. XXIII, p. 100 (1905); nach T. KRASNOSSELSKY, ibid., p. 142, ist die Quantität der Atmungsenzyme in verletzten Pflanzen erhöht.

p. 402. Einfluß von Radiumstrahlen auf die Atmung von Keimlingen: H. MICHEELS u. P. DE HEEN, Bull. Acad. Roy. Belg. 1905, p. 29.

p. 407. Wärmeproduktion von Hutpilzen und ihre biologische Bedeutung: R. FALCK, Beitr. Biol. d. Pfl., Bd. IX, Heft 1 (1904).

p. 410. Zu Anm. 3: H. MOLISCH, Sitz.-Ber. Wien. Akad., Bd. CXIII, Abt. I, p. 513 (1904).

p. 412. Schwefelkörner in Beggiatoazellen: A. CORSINI, Centr. Bakt. (II), Bd. XIV, p. 272 (1905).

p. 419. Kalkoxalat bei Flechten (Usnea): F. SCHULTE, Beihefte Bot. Centr., Bd. XVIII (2), p. 20 (1905).

p. 443. Amylester in Bananenfrucht: F. ROTHENBACH u. L. EBERLEIN, Chem. Centr., 1905, Bd. I, p. 1105.

p. 470. Nach E. SELIGMANN, Zeitschr. Hyg., Bd. L, p. 97 (1905), soll Zusatz von Formalin die vollkommene Zerstörung der Oxydasen der Milch durch Kochen verhindern.

p. 473. Katalasewirkung: A. S. LOEWENHART, Amer. Journ. Physiol., Vol. XIII, p. 171 (1905); A. BACH, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1878 (1905); Hefekatalase: W. ISSAJEW, Zeitschr. physiol. Chem., Bd. XLIV, p. 546 (1905); Antikatalase: F. BATTELLI u. L. STERN, Compt. rend., Tome CXL, p. 1197 (1905).

p. 474. F. NEUHAUS, Contrib. à l'étude des ferments oxydants. Genève 1905.

p. 475. Zu Anm. 6: K. ASO, Beihefte Bot. Centr., Bd. XVIII (1), p. 319 (1905), Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. VI, p. 371 (1905).

p. 480. Verlauf der Reaktion bei der Oxydation von Hydrochinon durch Enzyme: L. MARCHADIER, Journ. pharm. chim. (6), Tome XXI, p. 299 (1905).

p. 486. Zu Anm. 7: H. WILL, Zeitschr. ges. Brauwes., Bd. XXVIII, p. 108 (1905).

p. 487. Anaerobe Bakterien vermögen nach T. TAKAHASHI, Bull. Coll. Agric. Tokyo, Vol. VI, p. 403 (1905), keinen Sauerstoff Nitriten zu entnehmen.

p. 523. Zu Anm. 7: Brasilin und Hämatoxylin: J. HERZIG u. J. POLLAK, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 2166 (1905).

p. 533. Über Aloe: A. TSCHIRCH u. R. HOFFBAUER, Schweiz. Wochenschr. Pharm., Bd. XLIII, p. 153 (1905).

p. 534. Mikrochemie der Rubiaglykoside: R. CHEMINEAU, Rech. microchim. sur quelqu. glucosides. Paris 1904.

p. 550. Lokalisation des Salicin: D. BROWNS Pharm. Journ., 1903, p. 558.

p. 573. Zu Anm. 7: Katechin: A. G. PERKIN, Proc. chem. soc. London, Vol. XXI, p. 89 (1905).

p. 595. Zu Anm. 3: Entgiftung von Saponin durch Cholesterin: W. HAUSMANN, Hofmeist. Beitr., Bd. VI, p. 567 (1905).

p. 602. In der Wurzel von Rheum rhaponticum fand E. GILSON, Bull. Ac. Roy. Belg., 1903, p. 156, das Glykosid Ponticin, kristallisierbar; hydrolysiert ergibt es Dextrose und Pontigenin. Im chinesischen Rhabarber fand GILSON, Nouv. Remèd., 1903, No. 3, das in Glykose und Gallussäure spaltbare Glukogallin $C_{13}H_{16}O_{10}$, sowie das Tetrarin $C_{32}H_{32}O_{12}$, welches in Gallussäure, Zimtsäure, das aldehydische Rheosmin und Dextrose gespalten werden kann.

p. 605. Anm. 4: Glykosid von Linum catharticum: J. St. Hills, Pharm. journ. (4), Vol. XX, p. 436 (1905).

p. 622. Anm. 14: Cicutoxin: Takayama, Just Jahresber., 1903, Bd. II, p. 767.

p. 625. Anm. 6: Wedekind u. A. Koch, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1845 (1905).

p. 630. Anm. 4: A. Heller, Flora 1904, p. 30.

p. 631. Harzfluß: Tschirch, Arch. Pharm., Bd. CCXLIII, p. 81 (1905).

p. 643. Die Wurzel von Geum urbanum enthält nach E. Bourquelot u. Hérissey, Rép. Pharm., 1903, No. 11, Compt. rend., Tome CXL, p. 870 (1905), ein Eugenolglykosid, das Geïn, aus welchem ein in der Wurzel vorkommendes Enzym Eugenol abspaltet.

p. 665. Überführung von Carvon in Phellandren: C. Harries u. M. Johnson, Ber. chem. Ges., Bd. XXXVIII, p. 1832 (1905).

p. 686. Caryophyllin, $C_{40}H_{60}(OH)_4$, aus Gewürznelken, gibt die Cholestolprobe. H. Meyer u. O. Hönigschmidt, Monatsh. Chem., Bd. XXVI, p. 379 (1905).

p. 708. Guttapercha: A. Tschirch u. O. Müller, Arch. Pharm., Bd. CCXLIII, p. 114 (1905).

p. 709. Im Milchsafte von Euphorbia elastica 32 Proz. Kautschuk: H. Jumelle, Compt. rend., Tome CXL. p. 1047 (1905).

p. 736. Kotyledonen von Hodgsonia Kadam Miq.: Wassergehalt 3,5 Proz., Asche 2,6 Proz.; Sack, Pharm. Weekbl., 1903, p. 313. — Im Petrolätherextrakt von Gerstenkörnern fanden Schlagdenhauffen u. Reeb, Compt. rend., 5. Dez. 1904, Tome CXXXIX, p. 980, PO_4, Na, Ca, Fe, Mn, aber kein Mg. Bei Avena, Secale, Triticum wurde K statt Na nachgewiesen.

p. 808. Zu Anm. 2: P. Groom, Ann. of Bot., Vol. XI, p. 385 (1897). — Die Fassung von Absatz 3. ist unrichtig. Die Schuppenblätter von Lathraea führen wasserausscheidende Drüsen (Hydathoden).

p. 911. Kleine Blattintumeszenzen bei Blumenkohl nach Behandlung mit Bordeauxbrühe: H. v. Schrenk, 16. Ann. Rep. Missouri Botan. Gard. 1905.

Sachregister.

Verzeichnis der Pflanzennamen.

Druck von Anton Kämpfe, Jena.